

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Krešimir Kelin**

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

Prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Krešimir Kelin

Zagreb, 2018.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem ponajprije svom mentoru dr.sc. Darku Landeku na stručnom vođenju kroz studij i izradu ovog rada bez kojeg cijeli ovaj rad ne bi bio moguć. Posebno zahvaljujem višem asistentu dr.sc. Saši Kovačiću na velikom doprinosu svojim stručnim znanjem i zalaganjem oko eksperimenta te na idejama koje su uvelike olakšale izradu rada, kao i na svim satima koje smo proveli u diskusiji vezanoj za temu diplomskog rada, ali i nekim drugim razgovorima. Veliko hvala upućujem i Ivanu Vovku za ustupanje ispitnog pribora u metalografskom laboratoriju te strpljenju koje je pokazao prilikom opširne pripreme materijala i analize rezultata prilikom provođenja eksperimenta. Zahvaljujem i osoblju laboratorija za toplinsku obradu na upućenoj asistenciji te na ustupanju pribora u laboratoriju.

Zahvaljujem svim profesorima i osoblju fakulteta na dijeljenju znanja neophodnog za završetak studija i ukazanom strpljenju na predavanjima i ispitima.

Zahvaljujem i kolegama na fakultetu te svim ostalim prijateljima koji su studiranje učinili zabavnim i vrijednim iskustvom, kao i na svojoj podršci i sretnim trenucima pruženima na studiju i izvan njega.

Najveću zahvalu upućujem svojoj obitelji koja mi je tijekom cijelog obrazovanja pružala bezuvjetnu potporu i ustrajala na mom akademskom uspjehu čak i u trenucima kad bih sam posustao. Završetak studija, izrada ovog rada, sve ostale male i velike stvari i naravno odrastanje ne bi bili mogući bez vas.

Krešimir Kelin



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske radove  
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	
Ur. broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **KREŠIMIR KELIN** Mat. br.: **0035194126**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **ISPITIVANJE UTJECAJA ORIJENTACIJE PREVUČENE POVRŠINE NA PRIONJIVOST I DEBLJINU PREVLAKE PACVD TIN/TICN NA ALATNIM ČELICIMA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **EXAMINATION THE INFLUENCE OF ORIENTATION OF COATED SURFACE ON ADHERENCE AND THICKNESS OF COATING PACVD TIN/TICN ON TOOL STEELS**

### Opis zadatka:

Postupkom plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) proizvode se površinski slojevi specifičnih svojstava na konstrukcijskim dijelovima i alatima. Prema dostupnoj literaturi i izvorima informacija u radu treba opisati provedbu postupka PACVD i djelovanje utjecajnih čimbenika na debljinu i prionjivost dvoslojne prevlake TiN/TiCN na podlogama od alalnog čelika za topli i hladni rad.

U eksperimentalnom dijelu rada treba planirati i provesti ispitivanja utjecaja orijentacije i visine prevučenih površina na prionjivost i debljinu prevlake TiN/TiCN na podlogama od alalnog čelika za topli rad EN X38CrMoV5-3 i alalnog čelika za hladni rad EN X153CrMoV12. Ispitivanje debljine prevlake provesti kalotestom. Ispitivanje prionjivosti prevlake provesti prema metodi VDI 3198. Statističkim metodama analizirati utjecaj orijentacije i kemijskog sastava prevučenih površina na prionjivosti i debljinu prevlake te preporučiti optimalnu orijentaciju površine za nanošenje prevlake TiN/TiCN za podloge ispitivanih čelika.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
18. siječnja 2018.

Rok predaje rada:  
22. ožujka 2018.

Predviđeni datum obrane:  
28. ožujka 2018.  
29. ožujka 2018.  
30. ožujka 2018.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

**SADRŽAJ**

<b>POPIS SLIKA.....</b>	<b>III</b>
<b>POPIS TABLICA.....</b>	<b>VI</b>
<b>POPIS OZNAKA.....</b>	<b>VII</b>
<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VIII</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>IX</b>
<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
<b>2. PRIJENOS ENERGIJE I TVARI TIJEKOM PACVD PREVLAČENJA.....</b>	<b>3</b>
2.1. Generiranje plazme .....	3
2.2. Reakcije uz površinu substrata .....	4
2.3. Nukleacija i rast prevlake .....	6
2.3.1. Utjecaj geometrije i orijentacije osnovnog materijala.....	6
2.3.2. Utjecaj nitriranja čelika prije PACVD prevlačenja.....	7
<b>3. PARAMETRI PACVD PREVLAČENJA .....</b>	<b>10</b>
3.1. Utjecaj sastava plina na svojstva prevlake .....	10
3.2. Utjecaj napona plazme.....	15
3.3. Efekt šuplje katode .....	18
<b>4. VRSTE PACVD PREVLAKA .....</b>	<b>20</b>
4.1. PACVD prevlake za kalupe za tlačni lijev aluminija .....	20
4.2. PACVD prevlake za alate za obradu deformacijom u toplom stanju.....	23
4.2.1. Smanjenje adhezijskog trošenja na alatima za savijanje .....	23
4.2.2. Smanjenje trošenja otvora mlaznice za injekcijsko prešanje .....	23
4.2.3. PACVD prevlake na alatima za vruće kovanje dobivene duplex postupkom....	23
4.3. Prednosti i nedostaci PACVD postupaka prevlačenja.....	25

<b>EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>27</b>
<b>5. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>28</b>
5.1. Osnovni materijal i priprema ispitnih uzoraka .....	28
5.2. Plan pokusa PACVD prevlačenja .....	30
5.3. Plan karakterizacije prevučenih uzorka .....	33
5.3.1. Ispitivanje debljine prevlake .....	34
5.3.2. Ispitivanje prionjivosti prevlake prema normi VDI 3198 .....	36
5.4. Rezultati ispitivanja efekta šuplje katode .....	39
5.5. Rezultati određivanja debljine prevlake .....	41
5.6. Rezultati određivanja prionjivosti prevlake .....	43
5.7. Analiza i diskusija rezultata .....	45
5.7.1. Utjecaj efekta šuplje katode na pojavu zacrnjenja površine .....	45
5.7.2. Ovisnost debljine prevlake o orijentaciji prevlaćene površine .....	46
5.7.3. Ovisnost prionjivosti prevlake o orijentaciji prevučene površine .....	55
<b>6. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>63</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>65</b>
<b>PRILOG .....</b>	<b>67</b>

## POPIS SLIKA

Slika 2.1 Krivulja samoodrživog pražnjena plinova [3] .....	4
Slika 2.2 Koraci prijenosa tvari u PACVD procesu [4] .....	4
Slika 2.3 Shematski prikaz pojedinačnih faza CVD procesa [5] .....	5
Slika 2.4 Topografija a) ruba vertikalno orijentiranog b) sredine vertikalno orijentiranog i c) horizontalno orijentiranog uzoraka [6] .....	6
Slika 2.5 Ovisnost površinske hrapavosti o udaljenosti od podloge [6] .....	6
Slika 2.6 Presjek različito orijentiranih uzoraka [6] .....	7
Slika 2.7 Prinjivost TiN prevlake na prethodno nitriranom alatnom čeliku oznake X160CrMoV121 u atmosferi H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> različitih volumnih udjela [7] .....	8
Slika 2.8 Presjek ispitivane površine na prionjivost TiN prevlake prethodno nitriranog čelika X160CrMoV121 u atmosferi H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> različitih volumnih udjela [7] .....	9
Slika 3.1 Utjecaj omjera metana i titanijevog tetraklorida na udio ugljika u TiC prevlaci [9] .....	11
Slika 3.2 Kivulje XPS ispitivanja TiC slojeva za različit odnos paricijalnih tlakova plinova [9] .....	12
Slika 3.3 Utjecaj masenog udjela ugljika na mikrotvrdoću TiC prevlake [9] .....	12
Slika 3.4 Utjecaj klora na tvrdoću i abrazijsko trošenje TiN prevlake [10] .....	13
Slika 3.5 Sniženje vrijednosti faktora trenja TiN prevlake povećanjem koncentracije klora [10] .....	14
Slika 3.6 Površina ispitivanih uzoraka s koncentracijom klora od 2,6 % (a) i 6,3 % (b) [10] .....	15
Slika 3.7 Maseni udio elemenata u prevlaci s obzirom na napon plazme prevlačenja [9] .....	16
Slika 3.8 Kivulje XPS ispitivanja TiC slojeva za različit napon plazme [9] .....	16
Slika 3.9 Presjek površine ispitanih uzoraka s naponom plazme u iznosu a) 500 V, b) 600 V i c) 700 V [9] .....	17
Slika 3.10 Efekt šuplje katode na obratku s "V" utorom [11] .....	18
Slika 3.11 Skica ionskog toka u provrtu s obzirom na tlak plinova prilikom prevlačenja PACVD postupkom [12] .....	19
Slika 4.1 Površine (a) TiN, (b) Ti(C,N) i (c) (Ti,Al)(C,N) prevlake na SEM mikroskopu [13] .....	20
Slika 4.2 Usporedba aksijalnog toplinskog naprezanja za silicij i AISI H11 čelik s prevlakom od (a) TiN, (b) Ti(B,N) i (c) (Ti,Al)(C,N) [13] .....	21
Slika 4.3 Prevučeni i neprevučeni umetak alata za vruće kovanje [14] .....	24

Slika 4.4 Oštećenja prevlake na uzorku uslijed eksploatacije (SEM mikroskop): a) ljuštenje prevlake b) i c) pucanje prevlake [14] .....	25
Slika 5.1 Oblik i dimenzije ispitnih uzoraka .....	29
Slika 5.2 Konfiguracija vertikalno postavljenih uzoraka .....	30
Slika 5.3 Konfiguracija horizontalno postavljenih uzoraka .....	31
Slika 5.4 Konfiguracija ukoso položenog uzorka u šarži .....	31
Slika 5.5 Fotografije uzoraka iz različitih kuteva na podlozi uređaja za prevlačenje .....	31
Slika 5.6 Definirane udaljenosti mjesta ispitivanja od baze uzorka „0“ .....	33
Slika 5.7 Kalotester tvrtke TRIBOtechnik [17].....	34
Slika 5.8 Ispravna pozicija ispitivanog uzorka i kuglice na kalotestu [17].....	35
Slika 5.9 Otisak dobiven na kalotesteru, gledan na mikroskopu .....	35
Slika 5.10 Skica presjeka i mjerenih vrijednosti za debljinu prevlake [17] .....	36
Slika 5.11 Rocwellov tvrdomjer u laboratoriju za toplinsku obradu FSB-a .....	37
Slika 5.12 Klasifikacija kvalitete prionjivosti prevlake prema VDI 3198 testu [18] .....	37
Slika 5.13 Razlika u kvaliteti prevlake razreda HF1 i prevlake razreda HF3 .....	38
Slika 5.14 Crni trag kao posljedica HCE na a) horizontalno orijentiranim uzorcima i b) vertikalno orijentiranim uzorcima.....	39
Slika 5.15 Izmjerene vrijednosti pojave efekta šuplje katode na horizontalno orijentiranim uzorcima.....	40
Slika 5.16 Izmjerene vrijednosti pojave efekta šuplje katode na vertikalno orijentiranim uzorcima.....	40
Slika 5.17 Usporedne vrijednost debljine prevlaka na unutarnjim (crvene linije) i vanjskim površinama (plave linije) vertikalno orijentiranih uzoraka .....	41
Slika 5.18 Usporedne vrijednost debljine prevlaka na unutarnjim (crvene linije) i vanjskim površinama (plave linije) horizontalno orijentiranih uzoraka .....	42
Slika 5.19 Usporedne vrijednost debljine prevlaka na gornjoj (crvena linija) i donjoj površini (plava linija) ukoso orijentiranog uzorka .....	42
Slika 5.20 Usporedne vrijednost prionjivosti prevlaka na unutarnjim (crvene linije) i vanjskim površinama (plave linije) vertikalno orijentiranih uzoraka .....	43
Slika 5.21 Usporedne vrijednost prionjivosti prevlaka na unutarnjim (crvene linije) i vanjskim površinama (plave linije) horizontalno orijentiranih uzoraka .....	44
Slika 5.22 Usporedne vrijednost prionjivosti prevlaka na gornjoj (crvena linija) i donjoj površini (plava linija) nakošenog uzorka .....	44



Slika 5.23 Skica jednog od horizontalnih uzoraka s naznačenim crnim slojem i fotografija horizontalnih uzoraka s vidljivim crnim slojem nastalim zbog efekta šuplje katode .....	46
Slika 5.24 Vrijednosti debljine prevlake za unutarnju površinu uzorka V1 .....	48
Slika 5.25 Vrijednosti debljine prevlake za vanjsku površinu uzorka V1 .....	48
Slika 5.26 Vrijednosti debljine prevlake za unutarnje površine vertikalno orijentiranih uzoraka .....	49
Slika 5.27 Naslojavanje prevlake s unutarnje strane uzorka V1 na udaljenosti 37,28 mm od baze uzorka "0" .....	49
Slika 5.28 Vrijednosti debljine prevlake za vanjske površine vertikalno orijentiranih uzoraka .....	50
Slika 5.29 Vrijednosti debljine prevlake za unutarnju površinu uzorka H4 .....	51
Slika 5.30 Vrijednosti debljine prevlake za vanjsku površinu uzorka H4 .....	52
Slika 5.31 Vrijednosti debljine prevlake za unutarnje površine horizontalno orijentiranih uzoraka .....	53
Slika 5.32 Naslojavanje prevlake s unutarnje strane uzorka H4 na udaljenosti 33,30 mm od baze uzorka "0" .....	53
Slika 5.33 Vrijednosti debljine prevlake za vanjske površine horizontalno orijentiranih uzoraka .....	54
Slika 5.34 Donja (1) i gornja (2) strana uzorka K .....	55
Slika 5.35 Vrijednosti prionjivosti prevlaka unutarnjih površina vertikalno orijentiranih uzoraka .....	57
Slika 5.36 Otisak Rocwellovog tvrdomjera na uzorku V3 na udaljenosti 45,83 mm od baze uzorka "0" .....	58
Slika 5.37 Vrijednosti prionjivosti prevlaka vanjskih površina vertikalno orijentiranih uzoraka .....	59
Slika 5.38 Vrijednosti prionjivosti prevlaka unutarnjih površina horizontalno orijentiranih uzoraka .....	60
Slika 5.39 Vrijednosti prionjivosti prevlaka vanjskih površina horizontalno orijentiranih uzoraka .....	61

**POPIS TABLICA**

Tablica 3.1 Parametri prevlačenja TiC prevlaka PACVD postupkom [9] .....	10
Tablica 3.2 Utjecaj masenog udjela klora u prevlaci na svojstva TiN PACVD prevlaka [10] .....	13
Tablica 5.1 Kemijski sastav osnovnog materijala .....	28
Tablica 5.2 Parametri procesa prevlačenja PACVD .....	32
Tablica 5.3 Vrijednosti debljine prevlake za uzorke V1 i V2 .....	47
Tablica 5.4 Vrijednosti debljine prevlake za uzorke V3 i V4 .....	47
Tablica 5.5 Vrijednosti debljine prevlake za uzorke H1 i H2 .....	51
Tablica 5.6 Vrijednosti debljine prevlake za uzorke H3 i H4 .....	51
Tablica 5.7 Vrijednosti debljine prevlake za uzorak K .....	55
Tablica 5.8 Vrijednosti prionjivosti prevlake za uzorke V1 i V2 .....	56
Tablica 5.9 Vrijednosti prionjivosti prevlake za uzorke V3 i V4 .....	56
Tablica 5.8 Vrijednosti prionjivosti prevlake za uzorke V1 i V2 .....	59
Tablica 5.9 Vrijednosti prionjivosti prevlake za uzorke V3 i V4 .....	59
Tablica 5.10 Vrijednosti prionjivosti prevlake za uzorak K .....	61

**POPIS OZNAKA**

<b>OZNAKA</b>	<b>JEDINICA</b>	<b>OPIS</b>
$R_a$	$\mu\text{m}$	Površinska hrapavost
$\mathfrak{g}_a$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatura austenitizacije čelika
$\mathfrak{g}_{p1}, \mathfrak{g}_{p2}$	$^{\circ}\text{C}$	Temperature popuštanja čelika
$E$	$\mu\text{m}$	Debljina prevlake
$y$	$\mu\text{m}$	Projicirana širina sloja prevlake s jedne strane
$x$	$\mu\text{m}$	Projicirana širina ostatka otiska
$h_0$	$\mu\text{m}$	Utisnuta dubina kod Rockwellovog ispitivanja tvrdoće
<b>HF</b>	-	Razred kvalitete prionjivosti prevlake

## **SAŽETAK**

U radu su opisane osnove PACVD postupka, njegovi prednosti i nedostaci kao i nastanak tzv. efekta šuplje katode koji se može pojaviti prilikom prevlačenja uskih utora na strojnim dijelovima. Također je opisan utjecaj parametara PACVD postupka na svojstva dobivenih prevlaka, kao i utjecaj geometrije obradaka te njihove orijentacije u komori uređaja za prevlačenje.

U eksperimentalnom je dijelu izvršeno ispitivanje koje se sastoji od prevlačenja uzoraka postavljenih u raznim konfiguracijama, prikaza i analize dobivenih vrijednosti kako bi se što bolje utvrdio utjecaj parametara prevlačenja i orijentacije strojnih dijelova te ispitala svojstva dobivenih prevlaka.

**Ključne riječi:** PACVD, TiN, TiCN, prevlačenje provrta, prevlačenje utora, efekt šuplje katode.

## **SUMMARY**

This thesis describes the basics of PACVD process, its advantages and disadvantages and so called hollow cathode effect that can appear whilst coating tight slots on machine parts. The influence of PACVD process parameters on coating performance is also described, as is the influence of substrate geometry and substrate orientation in the chamber of the PACVD machine.

The experimental part of the thesis shows examination that consists of coating of the samples that are set in various configurations, representation and analysis of obtained data so the influence of process parameters and substrate orientation can be better determined and to examine the properties of the obtained coatings.

**Keywords:** PACVD, TiN, TiCN, coating holes, coating slots, hollow cathode effect.

## 1. UVOD

Plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (*Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition – PACVD*) je postupak u kojem se prevlaka nanosi na osnovni materijal naporivanjem na površinu, a isparivanje materijala kojim se prevlači osnovni materijal se odvija uz pomoć ioniziranih plinova ( plazme). U radu [1] PACVD postupak se opisuje kao postupak sličan PECVD postupku (*Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*), gdje se reakcija između prekursora stimulira ili aktivira stvaranjem plazme u parnoj fazi koristeći tehnike poput RF (radio frekvencijske), mikrovalne ili ciklotronske-rezonancijske uzbude. U [2] je navedeno kako je do razvoja PACVD postupka došlo zbog komplikacija koje prate standardni, toplinski aktiviran CVD (*Chemical Vapour Deposition*) postupak. Poteškoća nastaje pri zagrijavanju prekursora, u pravilu na temperaturu iznad 1000°C, koje nepovoljno djeluju na željezne materijale, budući da je temperatura austenitizacije većine čelika blizu temperature prevlačenja pa je čelik potrebno ponovo kaliti nakon prevlačenja CVD postupkom jer je zbog zagrijavanja na visoku temperaturu izgubio svojstva dobivena prvobitnim kaljenjem. Pritom kod ponovnog kaljenja može doći do niza poteškoća vezanih uz osnovni materijal i prevlaku. Poteškoća je riješena na način da se prekursori, umjesto visokom temperaturom, aktiviraju ioniziranim plinom, odnosno plazmom. Pozitivno nabijeni ioni plazme reagiraju s negativno nabijenim elektronima na površini čelika te se tako uklanja potreba za zagrijavanjem čelika na visoke temperature. Samo prevlačenje materijala se izvodi radi poboljšanja svojstava osnovnog materijala, naročito otpornosti na trošenje abrazijom, adhezijom i tribokorozijom.

U radu će se istražiti i opisati prevlačenje provrta i utora TiN/TiCN prevlakom na osnovnom materijalu od alatnog čelika za topli rad oznake X38CrMoV5-3. Budući da je područje prevlačenja utora i provrta, odnosno usko razmaknutih površina još uvijek nedovoljno istraženo, cilj ovog rada je istražiti utjecaj parametara prevlačenja na svojstva prevlaka koje se dobivaju prevlačenjem PACVD postupkom.

# **TEORIJSKI DIO**

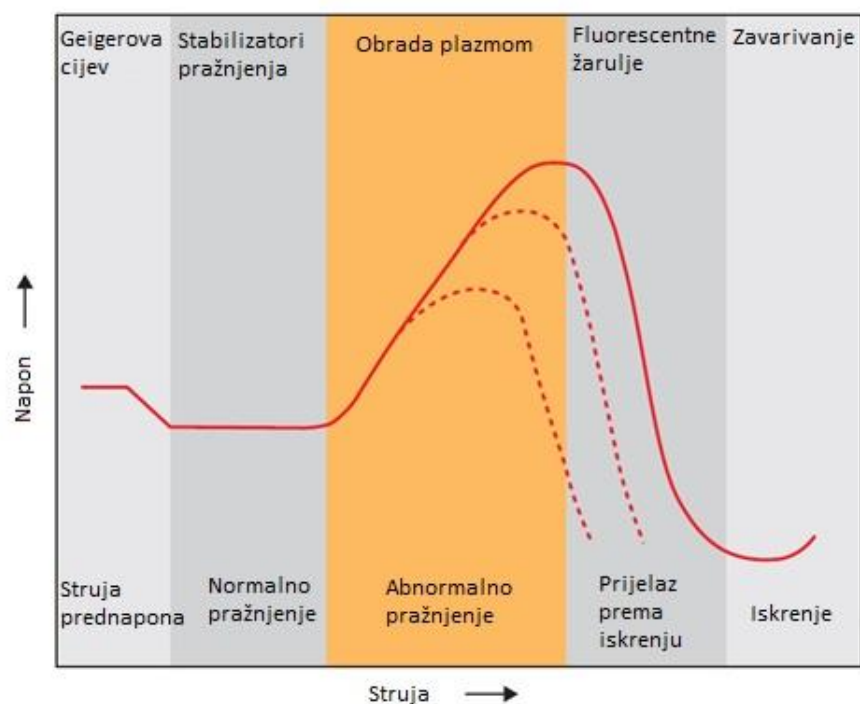
## 2. PRIJENOS ENERGIJE I TVARI TIJEKOM PACVD PREVLAČENJA

### 2.1. Generiranje plazme

Posebnost PACVD postupka u odnosu na CVD postupak je stvaranje tzv. tehničke plazme u komori za prevlačenje čime se značajno snizuje vrijednost temperature prevlačenja (na 450 do 650 °C). U [3] plazma je opisana kao stanje prelaska plina iz termodinamičke ravnoteže u ionizirano stanje zbog prelaska određene energetske granice (najčešće temperaturne). Za razliku od solarne plazme, tehnička plazma nije potpuno ioniziran plin. Tehničke se plazme definiraju kao vruće, električno vodljive mješavine slobodno gibajućih negativno i pozitivno nabijenih nositelja naboja (elektrona i iona), fotona i neutralno nabijenih čestica (atoma i molekula) koje su u neprestanoj interakciji. Kod nisko-energetskih plazmi koje se koriste za površinsku obradu aktivacija se događa samoodrživim pražnjenjem plinova. Pozitivni ioni i elektroni u mješavini plinova ubrzavaju se u električnom polju između anode i katode. Energetski sudari iona s neutralno nabijenim molekulama plina proizvode slap iona. Zbog gubitaka je potrebno kontinuirano dodavati energiju u sustav kako bi se održalo stanje plazme. U tehničkim primjenama se to postiže stalnom promjenom snage električnog polja. Ovisno o frekvenciji i obliku vala tehničke plazme nazivamo DC plazmama, pulsirajućim DC plazmama, visokofrekventnim ili mikrovalnim plazmama.

Karakteristična krivulja napona plazme opisana u [3] pokazuje više različitih segmenata (slika 2.1). U području normalnog pražnjenja katoda je samo djelomično pokrivena. Povećanjem struje njena gustoća ostaje ista, a napon struje se neznatno mijenja ili se ne mijenja uopće. Prilikom površinske obrade koristi se abnormalno pražnjenje plinova, koje je idući segment krivulje (označen narančastom bojom). Kod abnormalnog pražnjenja katoda bude u potpunosti prekrivena i prevlačenje se odvija ispravno. Vidljivo je kako povećanjem struje raste njena gustoća i događa se linearni rast napona. Segment abnormalnog pražnjenja plinova se ne pruža beskonačno. Jednom kad napon dosegne kritičnu vrijednost pojavljuju se lučna pražnjenja. Napon strmoglavo pada, a visoka gustoća struje uzrokuje lokalno pregrijavanje katode i njeno taljenje. Abnormalno pražnjenje se pojavljuje kod niskih tlakova (od 10 do 1000 Pa) i kod relativno niske razlike potencijala (električni napon od 300 V do 800 V) između anode i katode u prijelaznom sloju.



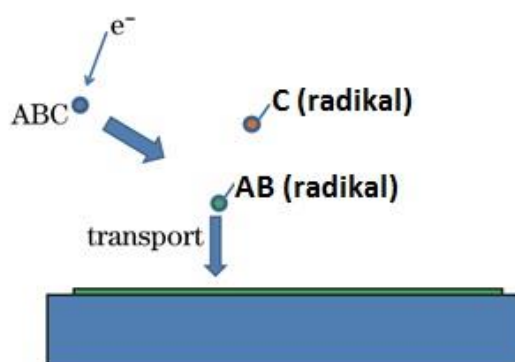


Slika 2.1 Krivulja samoodrživog pražnjenja plinova [3]

## 2.2. Reakcije uz površinu substrata

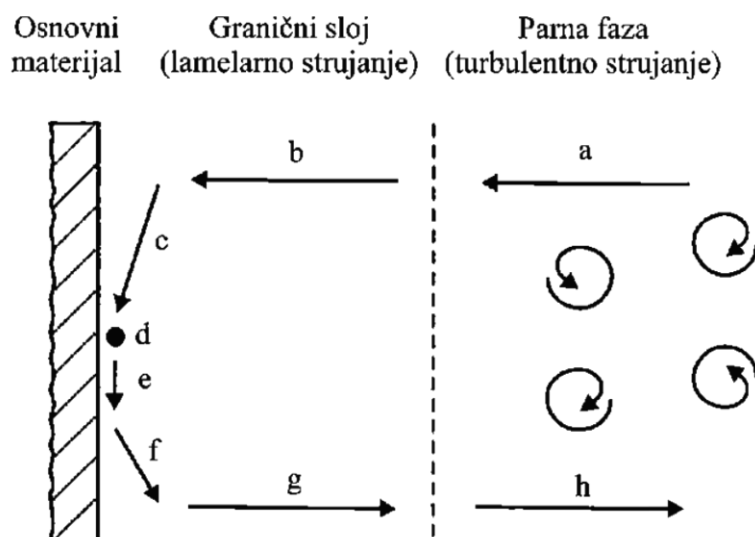
Grupa autora u [4] na pojednostavljen način objašnjava proces nastanka slojeva prevlake kod prevlačenja PACVD postupkom. Proces je objašnjen u 3 koraka (slika 2.2):

- Aktivacija prekursora udarom elektrona
- Transport aktivnog prekursora (reaktanata) do supstrata
- Vezivanje aktivnih reaktanata na supstrat i stvaranje prevlake



Slika 2.2 Koraci prijenosa tvari u PACVD procesu [4]

Posljednja dva koraka (b, c) pojavljuju se i kod klasičnog CVD postupaka. Klasični CVD postupak duže je u upotrebi od PACVD postupka te je detaljnije opisan u literaturi. Na slici 2.3 prikazane su reakcije na površini osnovnog materijala zajedničke za oba postupka (CVD i PACVD) koje se obuhvaćaju transport reaktanata difuzijom te nukleaciju i rast prevlake na osnovnom materijalu. Nadalje, u [5] je navedeno kako heterogene reakcije, koje se odvijaju u neposrednoj blizini površine obrađivanog materijala dovode do adsorpcije pokretnih atoma na površni osnovnog materijala te do nastajanja i rasta prevlake različite strukture (epitaksijalni rast kristala, polikristalni rast i rast amorfne prevlake).



Legenda:

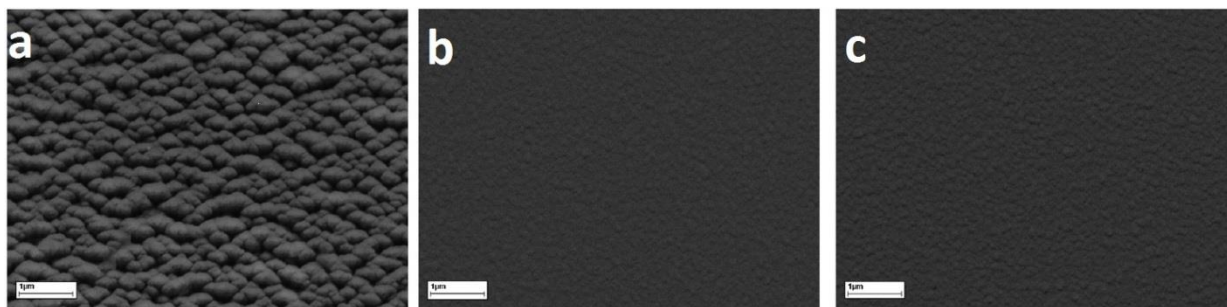
- a,h – ispravljanje i transport plinovitih reaktanata u pliskoj fazi
- b,g – difuzijski transport reaktanata, odnosno nusprodukata kroz granični sloj
- c – adsorpcija plinovitih reaktanata na površini osnovnog materijala
- d – heterogena reakcija adsorbiranih reaktanata uz stvaranje čvrstog sloja
- f – desorpcija nusprodukata iz graničnog sloja difuzijom ili konvekcijom

**Slika 2.3 Shematski prikaz pojedinačnih faza CVD procesa [5]**

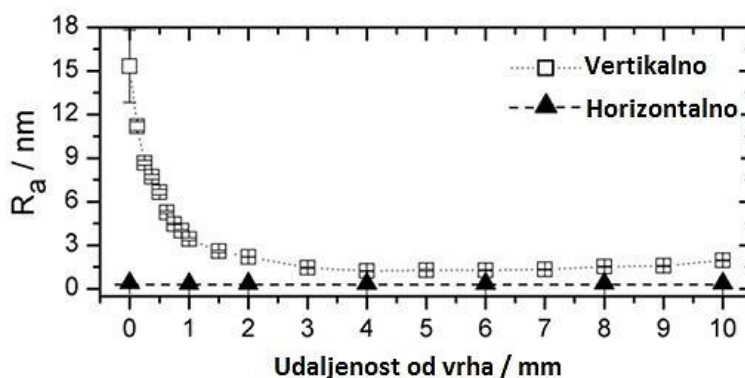
## 2.3. Nukleacija i rast prevlake

### 2.3.1. Utjecaj geometrije i orijentacije osnovnog materijala

U radu [6] utvrđeno je da struktura i svojstva PACVD prevlaka ovise o geometriji osnovnog materijala. Na primjeru DLC (*Diamond Like Carbon*) prevlake opisan je utjecaj orijentacije podloge na svojstva prevlake. Kao podloga je korišten silicij. U pokusu prevlačenja jedan skup uzoraka je postavljen uspravno, a drugi horizontalno. Rezultati pokusa pokazali su značajnu razliku u topografiji površine uzoraka. Na SEM-u je vidljivo kako se pojavljuje značajna globulacija površine pri vrhu vertikalno postavljenih uzoraka (slika 2.4.a), dok pri horizontalno postavljenim uzorcima navedena značajka površine izostaje (slika 2.4 c). Značajnija globulacija nije primijećena ni na sredini vertikalno postavljenih uzoraka (slika 2.4 b). Horizontalno orijentirani uzorci imaju najmanju površinsku hrapavost  $R_a = 0,37 \pm 0,03$  nm, dok vertikalno orijentirani uzorci imaju površinsku hrapavost iznosa  $R_a = 15,4 \pm 2,4$  nm pri vrhu uzorka i  $R_a = 1,29 \pm 0,9$  nm na sredini uzorka, što je prikazano i dijagramom na slici 2.5.

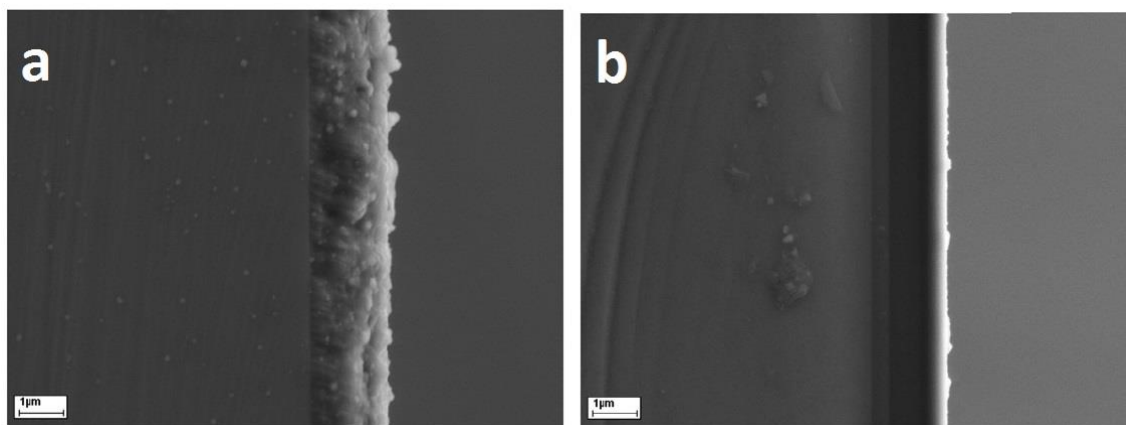


Slika 2.4 Topografija a) ruba vertikalno orijentiranog b) sredine vertikalno orijentiranog i c) horizontalno orijentiranog uzoraka [6]



Slika 2.5 Ovisnost površinske hrapavosti o udaljenosti od podloge [6]

Na slici 2.6 je vidljiva i topografija površine u presjeku uzoraka. Na slici 2.6. a) je prikazana površina vrha vertikalno orijentiranog uzorka, dok je na slici 2.6. b) prikazana površina horizontalno orijentiranog uzorka. Presjek površina još jasnije ukazuje na razlike u topografiji DLC prevlaka.



**Slika 2.6 Presjek a) vertikalno i b) horizontalno orijentiranog uzoraka [6]**

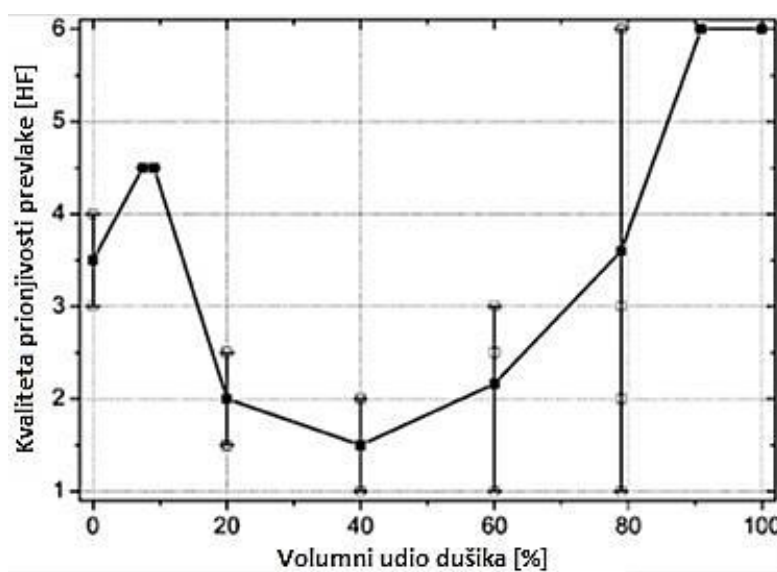
Iz navedenih se prikaza može zaključiti kako sama orijentacija uzoraka u šarži uređaja za prevlačenje utječe barem na strukturu same površine prevlake. Valja uzeti u obzir kako je ovdje prikazana DLC prevlaka na supstratu od silicija, što se uvelike razlikuje od supstrata načinjenog od alatnog čelika s TiN prevlakom, gdje je realno očekivati drugačije rezultate.

### **2.3.2. Utjecaj nitriranja čelika prije PACVD prevlačenja**

Za PACVD postupak prevlačenja potrebna je zahtjevna obrada osnovnog materijala, što je jedan od nedostataka kod navedenog postupka prevlačenja. Osnovni materijal je u slučaju PACVD prevlačenja potrebno brusiti i polirati kako bi prionjivost prevlake bila što bolja. Dodatno je moguće još više utjecati na svojstva prevlaka uporabom različitih predobrada osnovnog materijala.

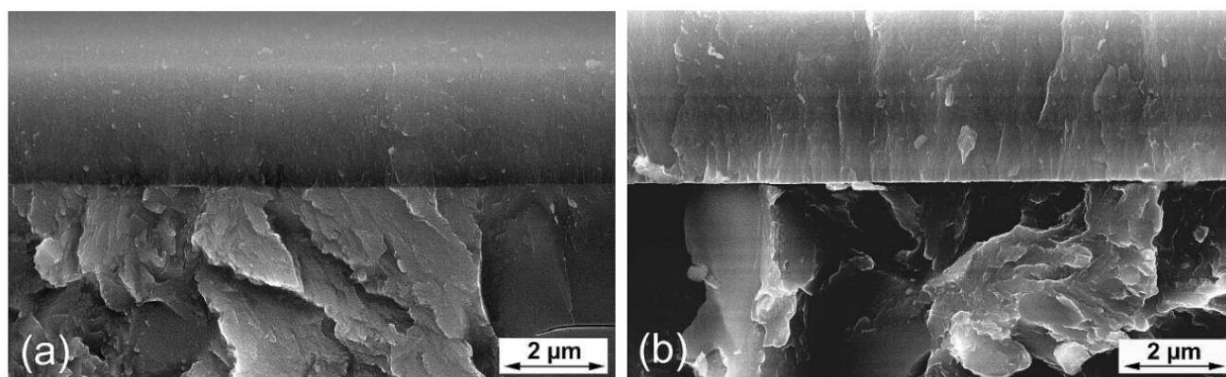
Jedan takav primjer je naveden u [7] gdje je promatran utjecaj prethodnog plazmatskog nitriranja čelika oznake X160CrMoV121 (u radu označen D2 prema AISI normi) u atmosferama vodika/dušika različitih volumnih udjela na svojstva potom nanesenih prevlaka. Uzorci su nitrirani u atmosferi  $H_2/N_2$  uz varijacije od 0 % do 100 % dušika u atmosferi, nakog čega je ispitivana prionjivost i mikrostruktura uzoraka. Rezultati prionjivosti prevlake su prikazani dijagramom na slici 2.7.

Na apscisi je prikazan volumni udio dušika u atmosferi uređaja za plazmatsko nitriranje koji varira od 0 % do 100 %, a ostatak atmosfere popunjava vodik. Na ordinati je vidljiva klasa prionjivosti prevlake određena brojevima od HF1 do HF6, gdje manji broj označava višu kvalitetu prionjivosti prevlake. Vidljivo je kako je prionjivost prevlake najbolja kod volumnog udjela dušika između 20 % do 60 %, a optimum se postiže prilikom plazmatskog nitriranja u atmosferi 40 % dušika i 60 % vodika. Naknadno nanесena TiN prevlaka u tom slučaju postiže prosječnu vrijednost HF1,5 što označava gotovo besprijeckornu prionjivost prevlake, bez delaminacije te uz minimalne pukotine.



**Slika 2.7 Prinjivost TiN prevlake na prethodno nitriranom alatnom čeliku oznake X160CrMoV121 u atmosferi  $H_2/N_2$  različitih volumnih udjela [7]**

Na slici 2.8 je prikazan presjek površine koja je ispitivana na prionjivost točno na mjestu ispitivanja tvrdoće. Na slici 2.8 a) je prikazan presjek uzorka prevučenog TiN prevlakom prethodno nitriranog u optimalnoj atmosferi 40 % dušika i 60 % vodika. Vidljivo je kako je prevlaka izvrsne kvalitete, bez ikakvih grešaka i oštećenja. Na slici 2.8 b) je također prikazan presjek uzorka prevučenog TiN prevlakom, međutim uz prethodnu obradu nitriranjem u atmosferi 90 % dušika i 10 % vodika. Odmah je vidljiva niža kvaliteta same prevlake te je vidljiv i oštar prijelaz između osnovnog materijala i prevlake, kao i pukotine i delaminacije na površini ispitivanog uzorka. Ovaj primjer izvrsno pokazuje kako prethodna predobrada nitriranjem uvelike utječe na svojstva PACVD prevlaka te kako parametri obrade nitriranjem imaju značajan utjecaj na svojstva prevlake.



**Slika 2.8 Presjek ispitivane površine na prionjivost TiN prevlake prethodno nitriranog čelika X160CrMoV121 u atmosferi  $H_2/N_2$  različitih volumnih udjela [7]**

### 3. PARAMETRI PACVD PREVLAČENJA

Za postizanje određene vrste (TiN, TiC, TiCN, DLC i drugi) i debljine prevlake trebaju se odrediti sljedeći osnovni parametri PACVD postupka [8]:

- temperatura
- vrijeme
- tlak (podtlak)
- vrsta napajanja generatora plazme: izmjenična (AC) ili istosmjerna (DC) struja
- snaga plazme
- vrste i protoci reakcijskih plinova ( $N_2$ ,  $H_2$ , Ar,  $TiCl_4$  i drugi)

Podešavanjem osnovnih parametara dobivamo različita svojstva prevlaka. Kontrolom parametara poput tlaka i temperature, kao i parametrima napajanja možemo utjecati na debljinu prevlake i njenu prionjivost. Kontrolom vrste plina i njihovim međusobnim koncentracijama u smjesi možemo utjecati na vrstu prevlake, mehanička i adhezijska svojstva.

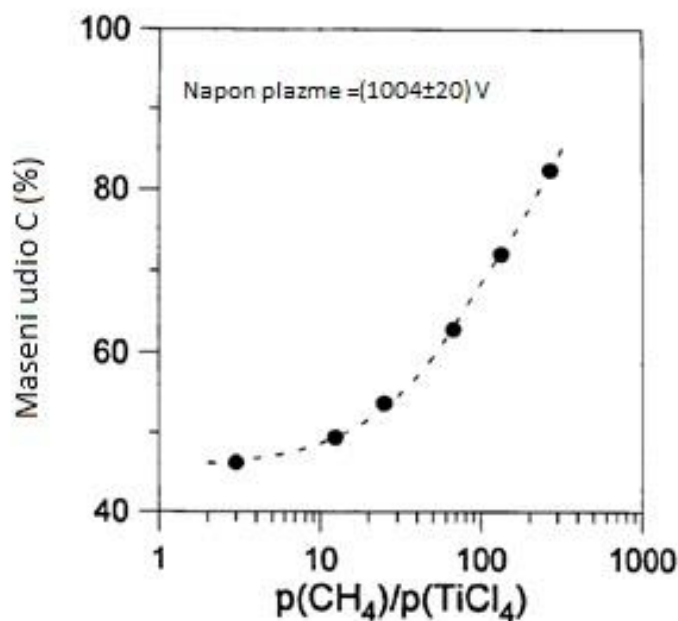
#### 3.1. Utjecaj sastava plina na svojstva prevlake

Grupa autora u [9] istraživala je utjecaj sastava plina na svojstva titan-karbidnih (TiC) prevlaka dobivenih pulsirajućim DC PACVD postupkom na brzoreznom čeliku HS6-5-2. Prilikom prevlačenja korišteni su titanijev tetraklorid ( $TiCl_4$ ) i metan ( $CH_4$ ). Odnos parcijalnih tlakova tih dvaju plinova  $p(CH_4)/p(TiCl_4)$  varirao je između 2 i 268. Ostali parametri prevlačenja su konstantni i prikazani u tablici 3.1.

**Tablica 3.1 Parametri prevlačenja TiC prevlaka PACVD postupkom [9]**

<b>Tlak (Pa)</b>	170
<b>Temperatura (°C)</b>	490
<b>Napon plazme (V)</b>	1000
<b>Trajanje pulsa (<math>\mu s</math>)</b>	16
<b>Trajanje pauze (<math>\mu s</math>)</b>	32
<b><math>\frac{p(CH_4)}{p(TiCl_4)}</math></b>	<b>2 – 268</b>

Na slici 3.1 je prikazan dijagram udjela ugljika u prevlaci ovisno o parcijalnom tlaku reakcijskih plinova. Vidljivo je kako se pri nižim omjerima parcijalnih tlakova udio ugljika polako povećava, dok se kod omjera 20 počinje povećavati rapidno. Uzrok tome je što se pri omjerima većim od 15 na površini prevlake počinju stvarati slojevi ugljika, dok je pri manjim omjerima, odnosno ispod 15 sastav TiC prevlake gotovo stehiometrijski.

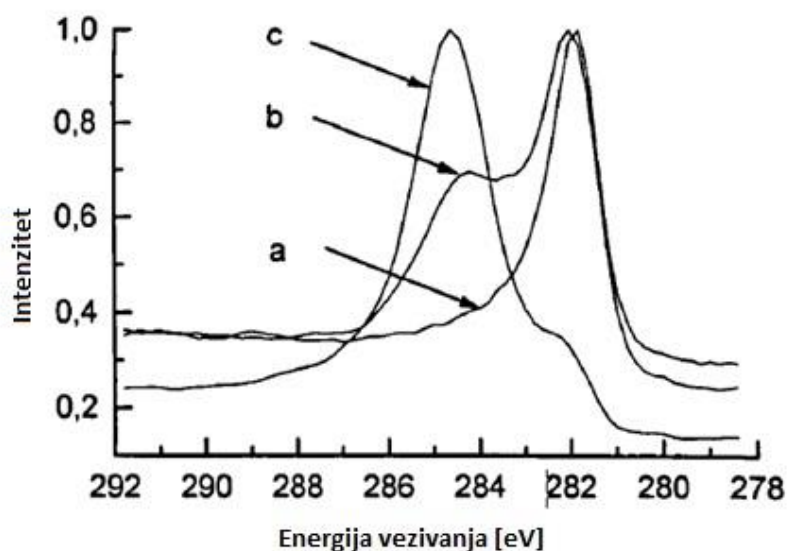


**Slika 3.1** Utjecaj omjera metana i titanijevog tetraklorida na udio ugljika u TiC prevlaci [9]

Dodatno ispitivanje uzoraka rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) pokazuje kako se prilikom prevlačenja s relativno niskim omjerom  $p(\text{CH}_4)/p(\text{TiCl}_4) = 13$  sav ugljik iz metana vezao u karbide (281,5 – 282 eV), a pri koncentracijama ugljika većima od stehiometrijske granice ugljik se taloži i spaja u C-C i C-H spojeve (284 – 285 eV). Kod uzorka s maksimalnim omjerom metana prema titan tetrakloridu,  $p(\text{CH}_4)/p(\text{TiCl}_4) = 268$ , samo je mali dio ugljika vezan u karbide. Krivulje XPS ispitivanja su prikazane na slici 3.2.

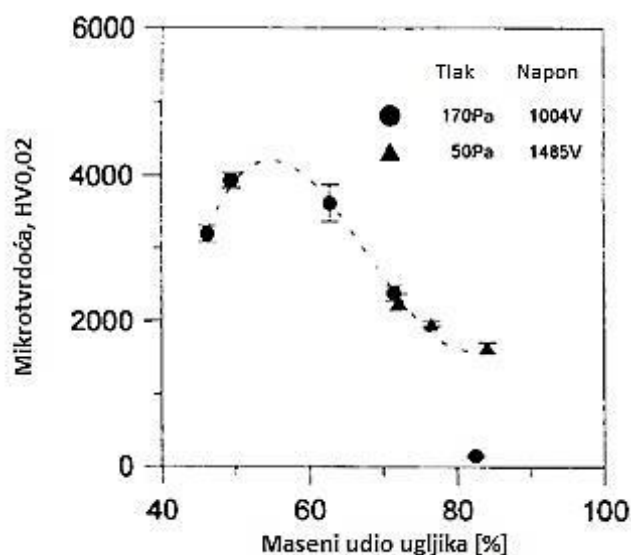
Krivulja „a“ na slici 3.2 prikazuje omjer parcijalnih tlakova plinova  $p(\text{CH}_4)/p(\text{TiCl}_4) = 13$ , krivulja „b“ omjer parcijalnih tlakova plinova  $p(\text{CH}_4)/p(\text{TiCl}_4) = 50$ , a krivulja „c“ omjer parcijalnih tlakova plinova  $p(\text{CH}_4)/p(\text{TiCl}_4) = 268$ .





Slika 3.2 Kivulje XPS ispitivanja TiC slojeva za različit odnos paricijalnih tlakova plinova [9]

Na istim uzorcima je izvršeno ispitivanje mikrotvrdoće površine. Visoke vrijednosti tvrdoće, čak do 4000 HV 0,02 utvrđene su na uzorcima s masenim udjelom ugljika u prevlaci od 50 %. Prevlake s masenim udjelom ugljika od 60 % pokazuju gotovo jednake vrijednosti tvrdoće. Za više vrijednosti ugljika mikrotvrdoća drastično pada, međutim moguće je smanjiti pad smanjenjem apsolutnog tlaka prilikom prevlačenja. Dijagram vrijednosti mikrotvrdoće s obzirom na maseni udio ugljika prikazan na slici 3.3.



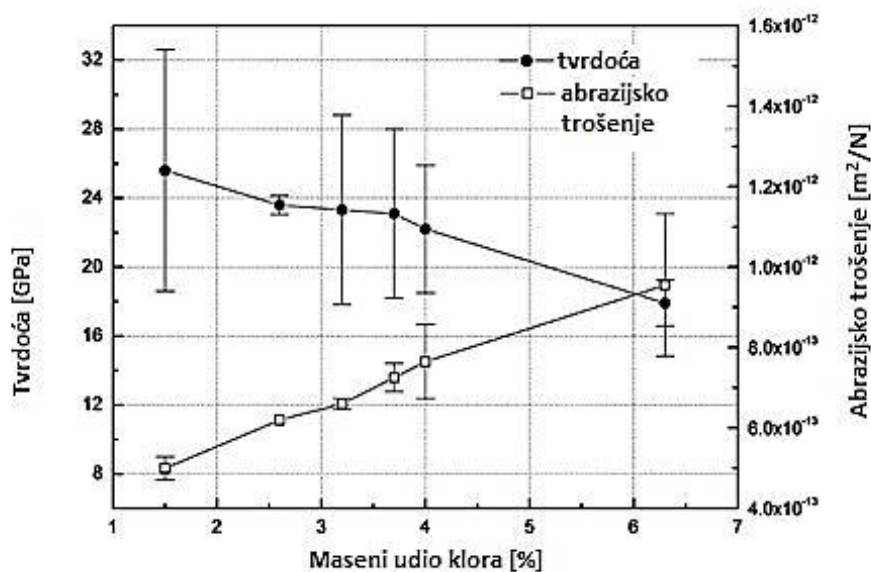
Slika 3.3 Utjecaj masenog udjela ugljika na mikrotvrdoću TiC prevlake [9]

Ispitivanjem faktora trenja prevlake nisu uočene nikakve razlike promjenom parcijalnih tlakova plinova, kao ni napona plazme. Prosječna vrijednost faktora trenja TiC prevlake u svim slučajevima iznosi  $\mu = 0,18 \pm 0,04$ .

Grupa autora u [10] navodi kako je istraživanjem utvrđeno da manji udio klora u atmosferi prilikom prevlačenja ima povoljan utjecaj na tribološka svojstva prevlaka TiN PACVD prevlaka. Ispitani uzorci prevučeni su u atmosferi koja sadrži različite razine klora koji tijekom prevlačenja ostaje zarobljen u prevlaci. Maseni udio klora u prevlakama varira između 1,5 % do 6,3 %. Ispitivana je tvrdoća prevlaka i abrazijsko trošenje. Rezultati ispitivanja navedeni su u tablici 3.2 i na slici 3.4.

**Tablica 3.2 Utjecaj masenog udjela klora u prevlaci na svojstva TiN PACVD prevlaka [10]**

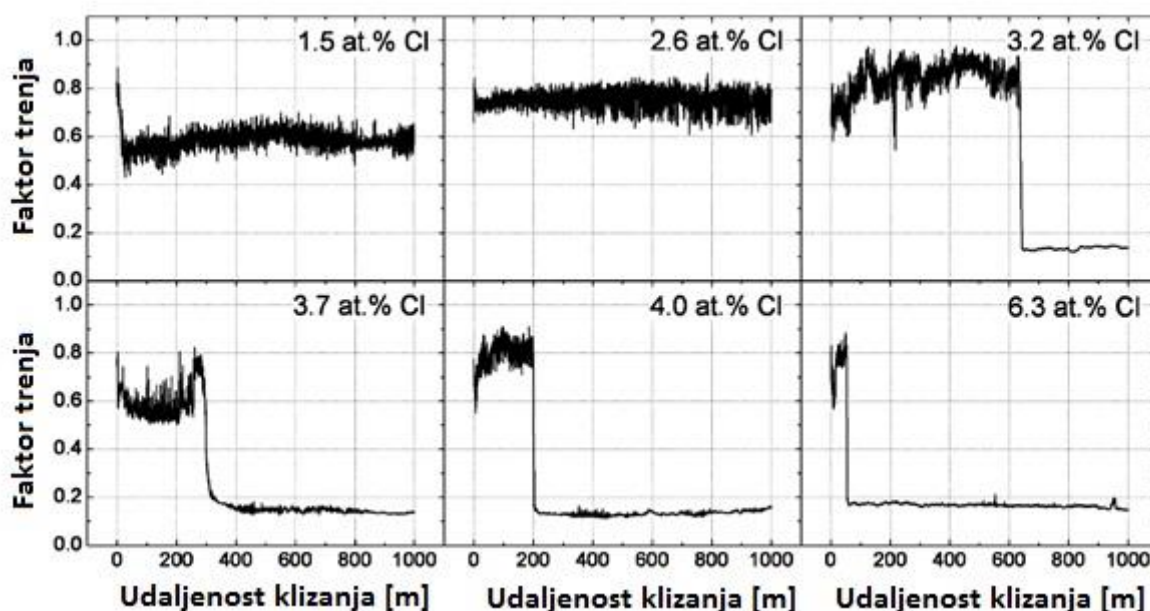
Br. uzorka	Vrsta prevlake	Maseni udio pojedinog elementa [%]			Debljina prevlake [μm]	Tvrdoća prevlake [GPa]
		Ti	Cl	N		
1	TiN	47.2	<b>1.5</b>	51.3	2.2	25.6
2	TiN	48.3	<b>2.6</b>	49.1	3.0	23.6
3	TiN	47.3	<b>3.2</b>	49.5	2.9	23.3
4	TiN	47.4	<b>3.7</b>	48.9	3.3	23.1
5	TiN	46.4	<b>4.0</b>	49.6	3.0	22.2
6	TiN	46.4	<b>6.3</b>	47.3	2.8	17.9



**Slika 3.4 Utjecaj klora na tvrdoću i abrazijsko trošenje TiN prevlake [10]**

Prema slici 3.4 povećanje udjela klora uzrokuje gotovo linearno padanje kvalitete prevlake. Tvrdća se smanjuje povećanjem udjela što očekivano za posljedicu ima smanjenje otpornosti prevlake na abrazijsko trošenje. Prema tome se može zaključiti kako je potrebno izbjegavati klor u atmosferi prilikom prevlačenja ukoliko je na prevučnim dijelovima potrebna otpornost na abrazijsko trošenje.

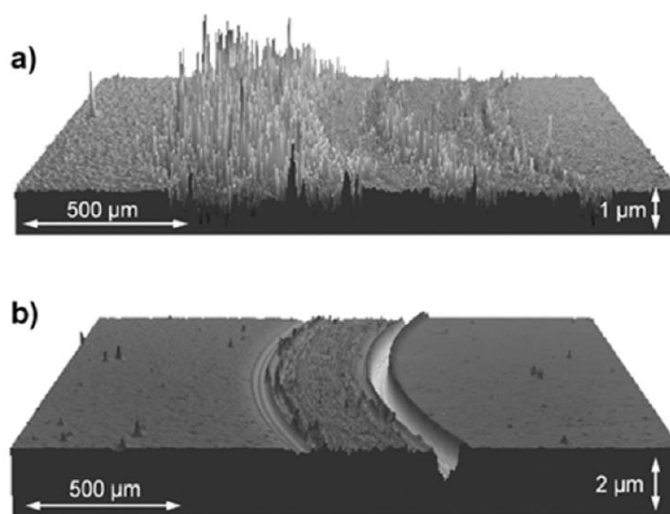
U istom je radu [10] prikazan utjecaj klora na faktor trenja prevlake. U svim je slučajevima vidljivo kako faktor trenja pada nakon određene udaljenosti klizanja. U slučaju kad je postotak klora 1,5 % i 2,6 %, pad vrijednosti faktora trenja je neznatan, odnosno može se zanemariti. U svim ostalim slučajevima navedeni pad vrijednosti je itekako vidljiv (slika 3.5).



Slika 3.5 Sniženje vrijednosti faktora trenja TiN prevlake povećanjem koncentracije klora [10]

Iz dijagrama na slici 3.5 vidljivo je kako se prilikom *ball-on-disc* metode ispitivanja na svim uzorcima s koncentracijom klora većom od 2,6 % pojavljuje značajan pad vrijednosti faktora trenja površine promatranog uzorka. Dodatno, vidljivo je kako je navedeni pad ranije izražen kod većih koncentracija klora. Imajući na umu dijagram sa slike 3.5 takav slučaj ne iznenađuje, budući da vrijednost tvrdoće prevlake pada s povećanjem koncentracije klora, za očekivati je i da će se ta promjena odraziti na faktor trenja prevlake. Na uzorku s koncentracijom klora u prevlaci od 6,3 % taj pad je značajno izražen. Pad vrijednosti faktora trenja s 0,8 na 0,14 događa se već nakon 60 metara klizanja.

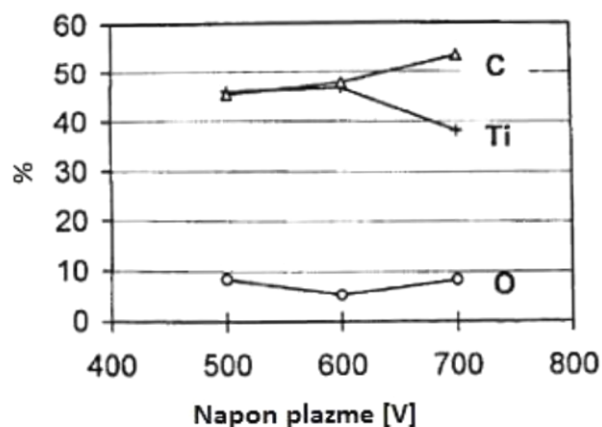
Na slici 3.6 je vidljiva razlika površina uzorka s koncentracijom klora 2,6 % (slika 3.6 a) i 6,3 % (slika 3.6 b). Površina uzorka na slici 3.6.a je znatno hrapavija od površine na slici 3.6.b koja je fino zaglađena. Tvrdća površine uzorka na slici 3.6 a) veća je od tvrdoće površine uzorka na slici 3.6 b) te se može pretpostaviti da do sniženja faktora trenja ranije dolazi na uzorku na slici 3.6 b) budući da je površinu uzorka na slici 3.6 b) lakše „zagladiti“ nego površinu uzorka na slici 3.6 a) zbog ranije spomenute niže vrijednosti otpornosti na trošenje. Na istoj se slici mogu primjetiti značajno dublji tragovi ispitne kuglice, što je također uzrokovano nižom vrijednosti otpornosti na trošenje zbog visoke koncentracije klora u prevlaci.



**Slika 3.6 Površina ispitivanih uzoraka s koncentracijom klora od a) 2,6 % (a) i b) 6,3 % [10]**

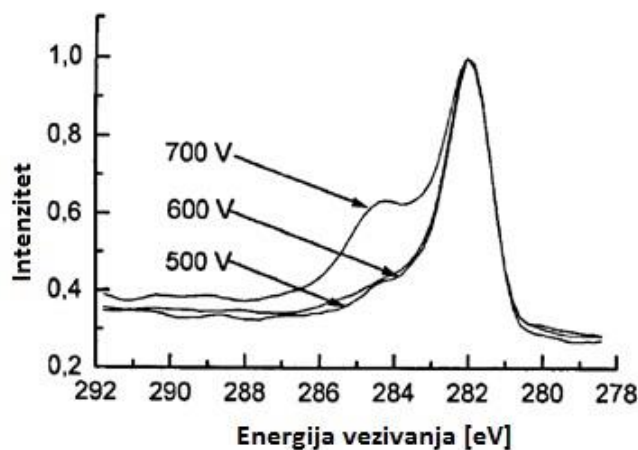
### 3.2. Utjecaj napona plazme

Kako bi ispitali utjecaj napona plazme na svojstva TiC prevlaka grupa autora u [9] izvodi prevlačenja uz napon plazme od 500 V, 600 V te 700 V. Omjer parcijalnih tlakova plinova iznosi  $p(\text{CH}_4)/p(\text{TiCl}_4) = 30$ . Najviša vrijednost tvrdoće prevlake postignuta je kod prevlaka s masenim udjelom ugljika od 50% do 60%. Odnos puls/pauza je podešen na kontantnu vrijednost pulsa 25 µs i pauze 30 µs, a uslijed djelovanja različitih napona plazme, temperatura procesa iznosila je 400 °C, 450 °C i 500°C. Na slici 3.7 je prikazan dijagram koji pokazuje različite masene udjele elemenata u prevlaci s obzirom na napon plazme u procesu prevlačenja. Vidljivo je kako maseni udio ugljika značajno raste povećanjem napona plazme sa 600 V na 700 V, a maseni udio titana u prevlaci posljedično tome opada.



Slika 3.7 Maseni udio elemenata u prevlaci s obzirom na napon plazme prevlačenja [9]

Dodatno je istražen utjecaj plazme na vezanje slojeva nataloženog ugljika. Kao što je spomenuto, idealan stehiometrijski omjer parcijalnih tlakova plinova  $p(\text{CH}_4)$   $p(\text{TiCl}_4)$  iznosi oko 15, a u ovom je slučaju korišten omjer 30, stoga na površini ispitanog uzorka postoje viškovi ugljika koji nije vezan u karbide. U ovu je svrhu ponovo upotrebljavana metoda rendgenske fotoelektronske spektroskopije tj. XPS metoda ispitivanja, a dijagram intenziteta zračenja s obzirom na energiju vezanja možemo vidjeti na slici 3.8.

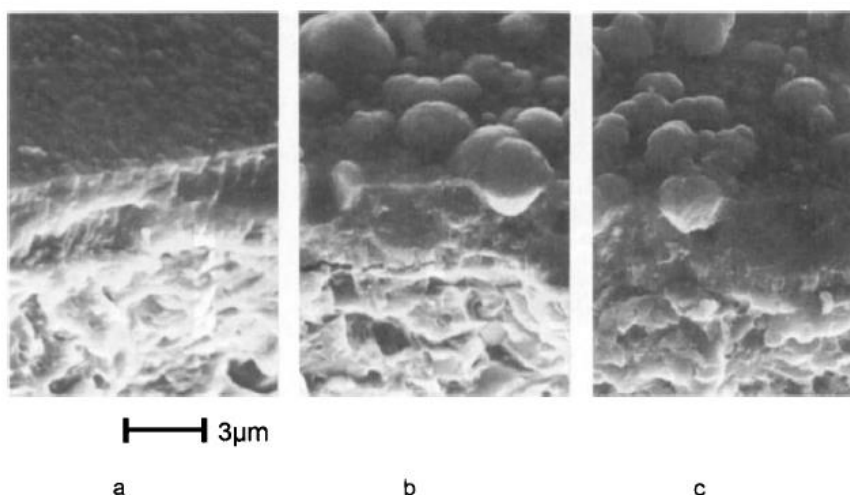


Slika 3.8 Kivulje XPS ispitivanja TiC slojeva za različit napon plazme [9]

Kod prevlačenja naponom plazme od 500 V i 600 V većina se ugljika veže u karbidne spojeve, dok je kod prevlačenja naponom plazme od 700 V veći dio ugljika vezan u C-H i C-C spojeve za što autori ispitivanja nude tri moguća razloga:

- (1) Povećani napon plazme, odnosno povećana uzbuda ima jači utjecaj na metan
- (2) Povećana temperatura procesa uzrokovana povećanim naponom plazme vodi do povećanog udjela ugljika na površini, odnosno zbog povećane se temperature događa efekt pougljičavanja površine
- (3) Povećani napon plazme uzrokuje jači *sputtering* površine.

Također, na slici 3.9 je vidljiva razlika u morfologiji površine uzoraka s obzirom na napon plazme korišten prilikom prevlačenja. Na slici 3.9 a) je prikazan presjek uzorka prevučenog s naponom plazme u iznosu od 500 V, na slici 3.9 b) jednak presjek, ali na uzorku prevučenom s naponom plazme od 600 V te na slici 3.9 c) presjek uzorka prevučenog na 700 V. Na fotografijama dobivenima SEM mikroskopijom je vidljivo kako slojevi prevlake imaju gustu strukturu, a njihova se hrapavost povećava povećanjem napona plazme.

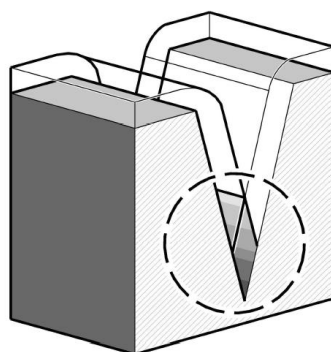


**Slika 3.9 Presjek površine ispitanih uzoraka s naponom plazme u iznosu a) 500 V, b) 600 V i c) 700 V [9]**

### 3.3. Efekt šuplje katode

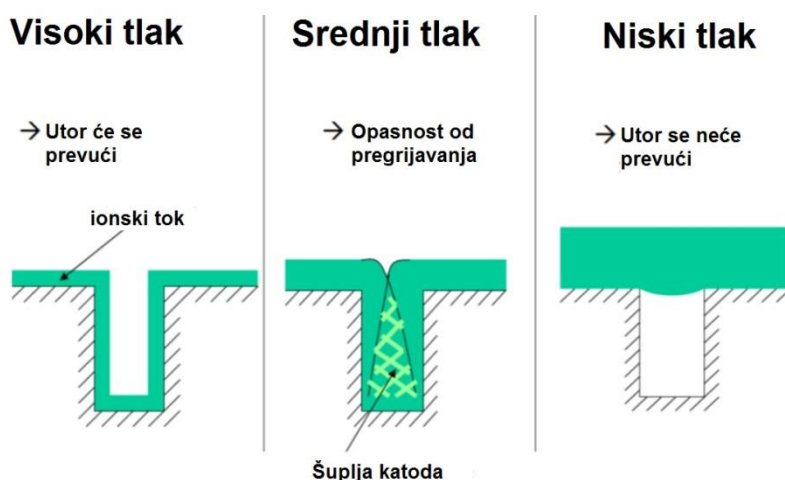
U [11] je opisano kako prilikom plazmatskog nitriranja same komponente, odnosno dijelovi koje prevlačimo postaju katode te su na taj način direktno uključeni u proces električnog pražnjenja. Budući kako sami dijelovi postaju katode, a zidovi uređaja formiraju anodu, na samim se dijelovima prilikom nitriranja stvaraju značajni katodni potencijali kako bi se postigla dovoljna temperatura. To se postiže ionskim bombardiranjem samih dijelova u šarži uređaja. Pozitivno nabijeni ioni koji se stvaraju prilikom stvaranja plazme postižu značajnu akceleraciju u blizini površine katode te bombardiraju površinu obratka. Time uzrokuju efekt *sputteringa*, prenose kinetičku energiju na obradak što rezultira povećanjem temperature obratka. U [11] je također navedeno kako je prilikom drugih istraživanja primijećeno kako geometrija, veličina te odnos mase i površine značajno utječu na distribuciju temperature unutar samog obratka što vodi prema nehomogenostima nitrirane površine. Iako je u [11] promatran efekt plazme prilikom nitriranja, a ne prevlačenja, efekt šuplje katode (*Hollow Cathode Effect – HCE*) pojavljuje se i prilikom prevlačenja površina, što je vidljivo u eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada.

U [11] se efekt šuplje katode opisuje kao poseban slučaj koji se pojavljuje kad se plazma formira između dvije površine katode koje su usko razdvojene, odnosno stoje veoma blizu jedna druge. Pritom se elektroni odbijaju od negativno nabijenih površina katode te zbog posebne geometrije obradaka oscliraju između katode i vanjske površine uređaja. Zbog toga se povećava gustoća plazme i gustoća ionskog toka što doprinosi lokaliziranom zagrijavanju obradaka do izrazito visokih temperatura koje mogu dovesti do taljenja površine i uništavanja samog obratka. Slika 3.10 prikazuje obradak koji na sebi ima izrezan utor oblika „V“ te kako do efekta šuplje katode, odnosno povećanog zagrijavanja površine dolazi zbog „preklapanja“ ionskih tokova gdje je gustoća plazme na površini obratka najveća.



Slika 3.10 Efekt šuplje katode na obratku s "V" utorom [11]

Do efekta šuplje katode dolazi pretežito kad je tlak prilikom prevlačenja previsok što stvara povećanu gustoću ionskog toka na površinama koje su međusobno nedovoljno udaljene (kao što su provrti i utori) te tako može doći do navedenog preklapanja ionskih tokova, kao što je vidljivo na slici 3.11. Posljedica njihova preklapanja je povećanje energije što rezultira povećanjem temperature površine uzorka. Stoga, tlak treba regulirati u skladu s time trebaju li se provrti prevući/nitrirati ili ne. Povišenjem tlaka plazma ulazi u provrte po principu viši tlak - manji provrt, ali povišenjem tlaka povećava se snaga plazme što može uzrokovati lokalno pregrijavanje dijelova.



**Slika 3.11 Skica ionskog toka u provrtu s obzirom na tlak plinova prilikom prevlačenja PACVD postupkom [12]**

Pregrijavanje dijelova se može spriječiti smanjenjem napona plazme što može uzrokovati nehomogenost plazme na površini dijelova ili čak dovesti do „gašenja“ plazme. Stoga u slučaju prevlačenja/nitriranja dijelova tlak treba prilagoditi (smanjiti) na vrijednost ispod razine tlaka koji će uzrokovati efekt šuplje katode, dok u slučaju da provrt ili utor nije potrebno prevući/nitrirati tlak treba povećati iznad tlaka koji će uzrokovati efekt šuplje katode za tu dimenziju provrta/utora. Važno je napomenuti da regulacija tlaka nužno zahtjeva prilagodbu ostalih parametara procesa (snaga i napon plazme, temperatura, trajanje i pauza pulsa plazme, itd.). Stoga dolje navedeni rezultati i zaključci vrijede za navedene parametre procesa, prvenstveno tlak, i za navedene dimenzije provrta, ali predstavljaju početne vrijednosti i vrijedan temelj prema kojem se mogu prilagođavati parametri procesa (vrijednosti tlaka) u odnosu na dimenzije provrta i njihovu razliku u odnosu na ispitivane vrijednosti dimenzija provrta.



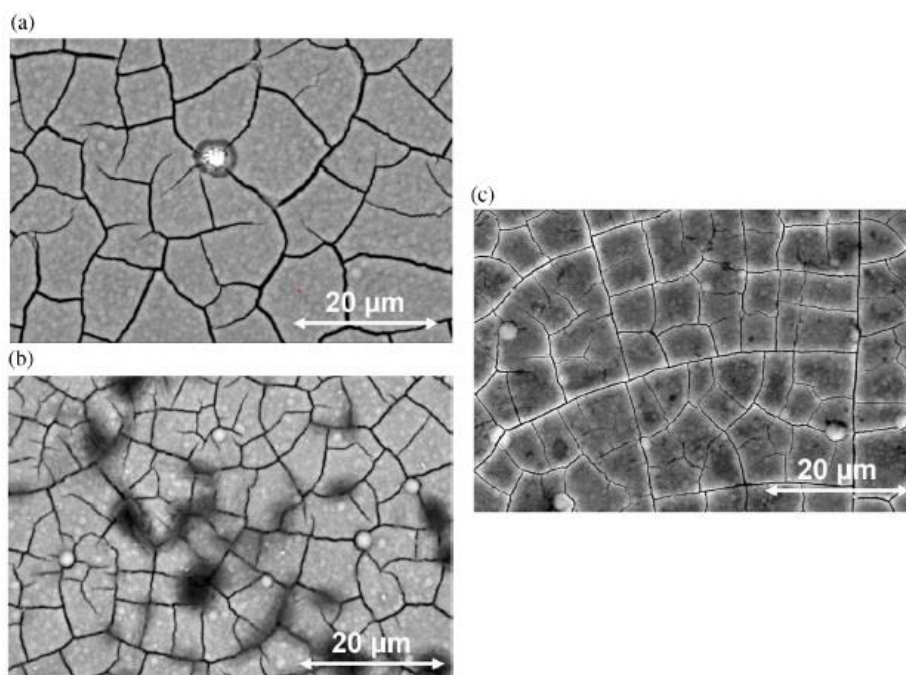
## 4. VRSTE PACVD PREVLAKA

### 4.1. PACVD prevlake za kalupe za tlačni lijev aluminija

Izborom različitih kemijskih elemenata, odnosno njihovih spojeva u prekursorima moguće je proizvesti različite vrste PACVD prevlaka (TiN, TiCN, TiBN, TiC itd.). Sam izbor prevlake je gotovo neograničen, a ovisi o traženim svojstvima prevlačenih dijelova. Tako je moguće izrađivati dijelove s traženim dominantnim svojstvom tvrdoće ili otpornosti na abrazijsko trošenje, otpornosti na koroziju, otpornosti na toplinski umor i sl.

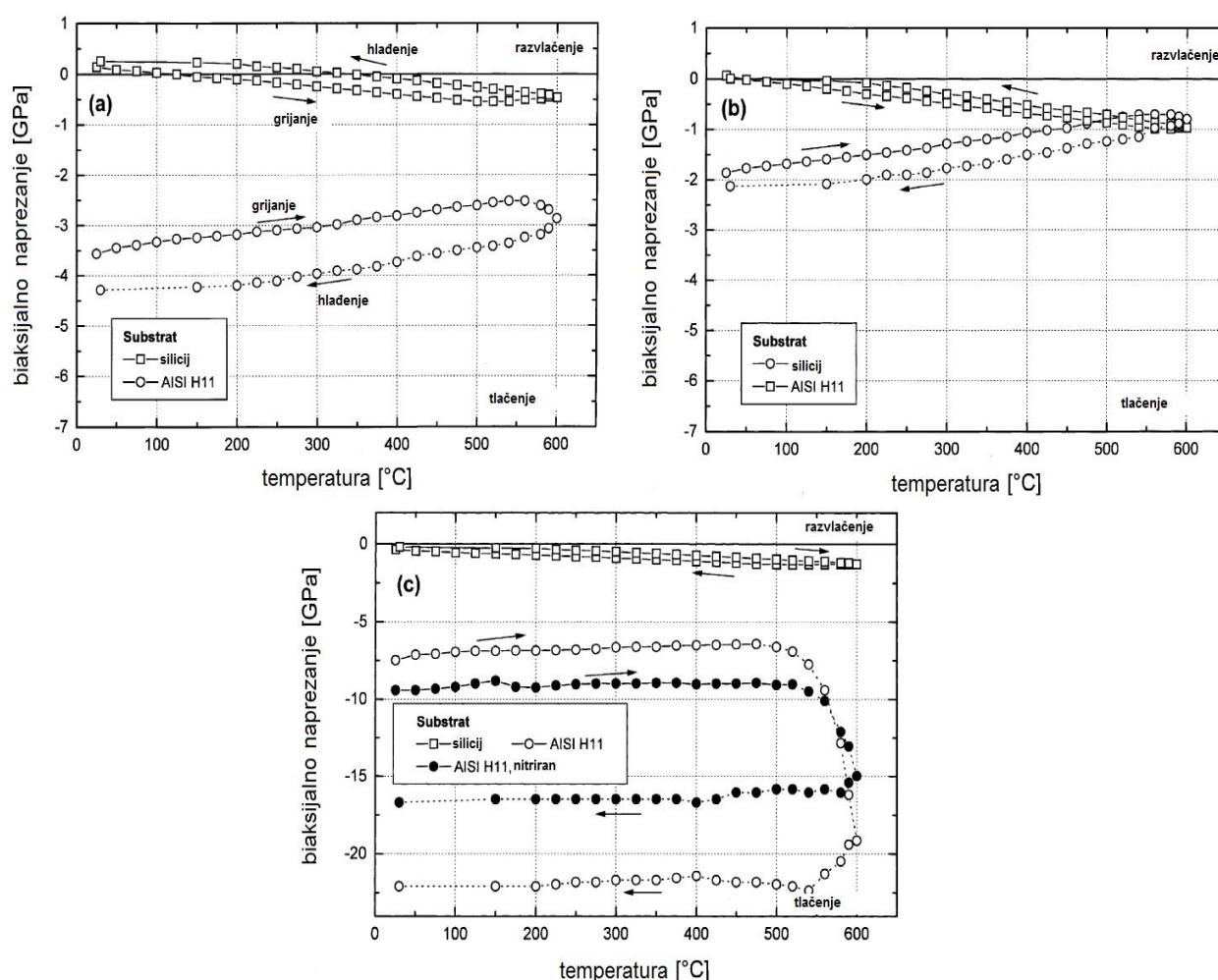
Jedan takav primjer je naveden u [13] gdje je kalup za tlačno lijevanje aluminjskih legura izrađen od čelika oznake X27CrMoV51 (u radu označen kao AISI H11) prevučem različitim prevlakama te su promatrana svojstva svake pojedine prevlake. Na uzorke su nanese prevlake TiN, Ti(C,N), Ti(B,N) i (Ti,Al)(C,N) te su uzorci bili uronjeni u rastaljenu aluminijску leguru oznake AlSi7Mg u trajanju od sat vremena.

Na slici 4.1 su vidljive površine prevlaka nakon izvedenog pokusa promatrane SEM mikroskopom. Vidljivo je kako su se na svim prevlakama pojavile pukotine, a izraženije su i u većem broju na tvrdim prevlakama. Kod Ti(C,N) na slici 4.1 b) je došlo do korozije prevlake (tamna polja), a Ti(B,N) prevlaku nije bilo ni moguće promatrati zbog naljepljivanja aluminija na prevlaku.



Slika 4.1 Površine a) TiN, b) Ti(C,N) i c) (Ti,Al)(C,N) prevlake na SEM mikroskopu [13]

Nadalje, skupina autora [13] sugerira da su pukotine u velikoj mjeri uzrokovane naprezanjima u osnovnom materijalu koja nastaju uslijed grijanja i hlađenja uzoraka. Do pukotina dolazi zbog nejednakog koeficijenta toplinskog istezanja osnovnog materijala u odnosu na materijal prevlake. Tako su navedeni uzorci od alatnog čelika za topli rad uspoređeni sa silicijskim uzorcima na koje su također nanese TiN, Ti(B,N) i (Ti,Al)(C,N) prevlake. Koeficijent toplinskog istezanja silicija ( $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) je značajno niži od koeficijenta toplinskog istezanja navedenog čelika koji varira od  $11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sve do  $13,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  u temperaturnom području od  $20^\circ\text{C}$  do  $700^\circ\text{C}$ . Za usporedbu je naveden koeficijent toplinskog istezanja TiN prevlake koji iznosi  $9,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Usporedbe aksijalnog naprezanja prevučenih osnovnih materijala su vidljive na dijagramima na slici 4.2.



Slika 4.2 Usporedba aksijalnog toplinskog naprezanja za silicij i AISI H11 čelik s prevlakom od (a) TiN, (b) Ti(B,N) i (c) (Ti,Al)(C,N) [13]

Na svim dijagramima je vidljivo kako zbog niže vrijednosti koeficijenta toplinskog istezanja silicijski uzorci pokazuju niski iznos toplinskog istezanja, odnosno vrijednosti istezanja se kreću oko nule, dok kod čelika to nije slučaj. Visok iznos tlačnog naprezanja (Ti,Al)(C,N) nakon hlađenja na sobnu temperaturu pripisuje se višem iznosu napona pražnjenja koji je potreban za vezanje atoma aluminija. Pretpostavlja se da do nižeg iznosa naprezanja kod Ti(B,N) prevlake u odnosu na TiN prevlaku dolazi zbog popuštanja materijala koje je uzrokovano klizanjem granica zrna zbog nanokristalne strukture navedene prevlake.

Kod temperatura prevlačenja većih od 500°C silicij ne pokazuje značajno odstupanje termoelastične krivulje. Čelik, s druge strane, na istim temperaturama pokazuje značajno odstupanje termoelastične krivulje što u konačnici rezultira porastom toplinskih naprezanja u materijalu te kod čelika dolazi do iskrivljenja materijala na navedenim temperaturama. Dodatno je spomenuto kako kod čelika oznake AISI H11 dolazi do pada vrijednosti granice razvlačenja s 900 MPa na 600 MPa kod temperatura između 500°C i 600°C. Kod istog, ali prethodno nitriranog čelika prevučenog (Ti,Al)(C,N) (duplex) je vidljiva viša otpornost na toplinska naprezanja.

Navedeni mehanizmi dobro pokazuju kako se ponašaju realni alati za tlačno lijevanje aluminija te kako kod hlađenja aluminijskih odljevaka u kalupima dolazi do toplinskih naprezanja kalupa u području oko površine koja je u kontaktu s aluminijem te dolazi do mikroskopskih pukotina na prevlakama navedenih alata.

Shodno navedenim rezultatima, grupa autora u [13] zaključila je sljedeće:

- (1) Maksimalno produženje vijeka trajanja prevučenih alata postiže se pažljivom optimizacijom površinske topografije, adhezije, otpornosti na koroziju i niskim iznosom tlačnih naprezanja prevlake
- (2) Ti(B,N) prevlake nisu pogodne za prevlačenje alata za tlačno lijevanje aluminija, zbog visoke prionjivosti prevlake u kontaktu s rastaljenim aluminijem, iako se ranije mislilo suprotno
- (3) Iako posjeduju visoku otpornost na koroziju, (Ti,Al)(C,N) prevlake su pokazale kraći životni vijek od TiN i Ti(C,N) prevlaka zbog većeg tlačnog naprezanja prevlake. Dodatno, razvlačenje osnovnog materijala u kombinaciji sa spomenutim naprezanjem prevlake rezultira ranijim trošenjem alata.

## **4.2. PACVD prevlake za alate za obradu deformacijom u toplom stanju**

U sljedećim je primjerima navedeno nekoliko primjena PACVD prevlaka kojima su se poboljšale ili u potpunosti razriješile poteškoće na alatima za obradu deformacijom.

### ***4.2.1. Smanjenje adhezijskog trošenja na alatima za savijanje***

U proizvodnji naočala, rub naočala je blago savijen kako bi se staklo držalo na mjestu, odnosno da ne ispadne iz naočala. Proces se provodio bez ikakvog podmazivanja te alat nije bio prevučen prevlakom. Prilikom operacije, mjedeni obradak se naljepljivao na alat od kaljenog čelika te PVD prevlaka nije uspjela riješiti problem. Alat je tad prevučen PACVD TiN prevlakom. Na taj način spriječeno je daljnje naljepljivanje obratka na alat te je dodatno i sam životni vijek alata produžen 8 do 10 puta, budući da se mjed nije lijepila na prevlaku [2].

### ***4.2.2. Smanjenje trošenja otvora mlaznice za injekcijsko prešanje***

Mlaznice za injekcijsko prešanje kompozita sastavljenog od PPO matrice s 20% staklenih punila se trošila prebrzo. Staklena punila u materijalu su uzrokovala pretjeranu abraziju otvora mlaznice. Od više iskušanih postupaka, najboljim se pokazao postupak plazmatskog nitriranja uz prevlačenje TiN prevlakom PACVD postupkom, budući da PVD postupkom prekursori nisu mogli ući u uzak otvor mlaznice. Nakon tretiranja, životni vijek mlaznice je produžen na 60 000 ciklusa, dok je prije tretiranja on iznosio 15 000 ciklusa [2].

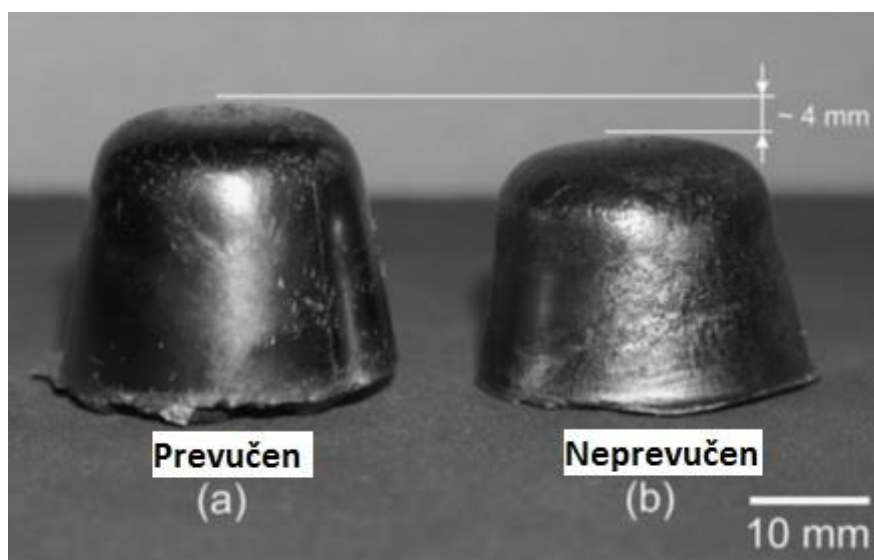
### ***4.2.3. PACVD prevlake na alatima za vruće kovanje dobivene duplex postupkom***

Tribološka svojstva PACVD prevlaka na alatima za odvajanje čestica su odavno poznata, međutim kod alata za obradu deformiranjem to zasad nije slučaj. Posebno teško su opterećeni alati za vruće kovanje koji trpe toplinska, mehanička i kemijska naprezanja, uz često kompliciranu geometriju alata. Navedena ograničenja postavljaju izrazito specifične zahtjeve za prevlake. Jedna od mogućnosti ostvarivanja zadovoljavajućeg rezultata je kombiniranje toplinsko-kemijske obrade površine s naknadnim prevlačenjem, što je poznato pod nazivom duplex postupak. U eksperimentu je korišten alatni čelik za topli rad oznake X37CrMoV5-1 koji je nakon kaljenja i popuštanja ionski nitriran. Nakon ionskog nitriranja pojedini su uzorci

prevučeni TiN-TiCN prevlakom, a neki TiN-TiB<sub>2</sub> prevlakom. Uzorci su laboratorijski i industrijski ispitani [14].

Laboratorijsko ispitivanje je pokazalo značajan rast tvrdoće površine. Kod TiN-TiB<sub>2</sub> prevlake tvrdoća iznosi ~42 GPa, a TiCN prevlake ~32 GPa. Modul elastičnosti prevlaka kreće se u rasponu 300 do 350 GPa.

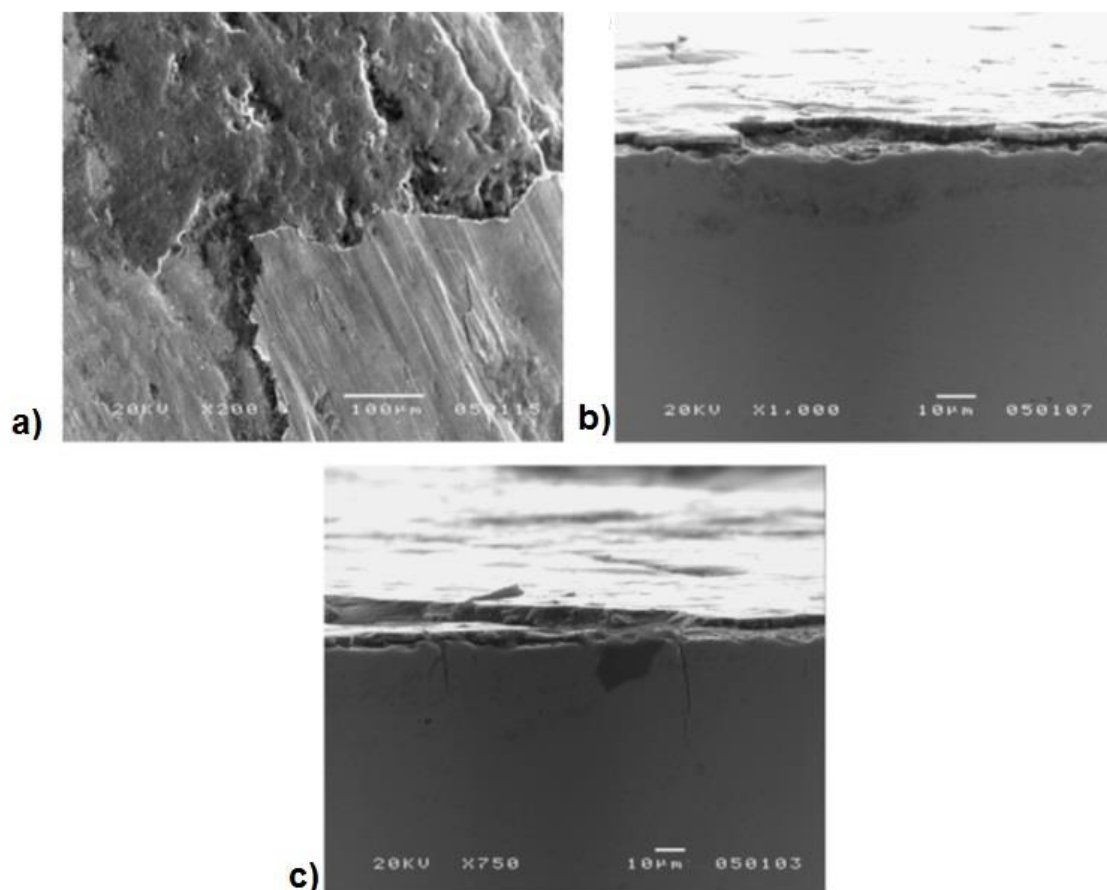
Industrijsko ispitivanje je pokazalo veliku razliku u postupcima obrade materijala. Alati su ispitani na 13 500 ciklusa vrućeg kovanja, te je vidljivo kako se alat koji je samo nitriran značajno deformirao uslijed eksploatacije, dok je alat s TiCN prevlakom ostao gotovo nepromijenjen, što je vidljivo na slici 4.3



**Slika 4.3** Prevučeni i neprevučeni umetak alata za vruće kovanje [14]

Daljnijim je ispitivanjem, međutim, utvrđeno kako je došlo do pucanja TiCN prevlake na pojedinim mjestima, što može uzrokovati daljnju štetu alata i neispravne dijelove u proizvodnji. Navedeno je prikazano na slici 4.4.

Unatoč tome, PACVD prevlake su se u ovom eksperimentu pokazale izvrsnima u pogledu otpornosti na trošenje alata za vruće kovanje, što je potencijalno jedna od najboljih primjena istih. Dodatno je potrebno razmotriti prionjivost prevlaka na alatima kako bi njihova funkcioanlnost bila potpuna. To je moguće postići isključivo daljnim istraživanjem ovog, još uvijek relativno novog i neistraženog postupka.



**Slika 4.4 Oštećenja prevlake na uzorku uslijed eksploatacije (SEM mikroskop): a) ljuštenje prevlake b) i c) pucanje prevlake [14]**

### **4.3. Prednosti i nedostaci PACVD postupaka prevlačenja**

Glavna prednost PACVD postupaka prevlačenja je mogućnost prevlačenja velikog broja različitih vrsta materijala zbog niske temperature procesa, koju je moguće smanjiti na svega oko 200°C. [8]

U [15] su navedene prednosti PACVD postupaka kao što su kraći ciklusi prevlačenja uslijed ionskog bombardiranja površine i kraćeg vremena zagrijavanja obradaka te mogućnost automatizacije procesa što uvelike smanjuje faktor ljuske pogreške i omogućuje bolju ponovljivost procesa, a automatizacija bi također smanjila troškove samog postupka.

Također, jedna od glavnih prednosti je kontrola prevlačenja obradaka načinom šaržiranja dijelova. Preciznije, površine koje želimo prevlačiti je dovoljno ostaviti eksponiranim prilikom samog procesa prevlačenja, a površine koje ne želimo prevlačiti je potrebno tek

pokriti, ili orijentirati obradak u šarži uređaja na način da površina koju želimo ostaviti neprevučenom bude okrenuta prema „dolje“, odnosno leži na podlozi.

Međutim, karakteristika procesa prevlačenja PACVD postupkom koja je navedena u prethodnom odlomku se također može smatrati i jednim od nedostataka procesa. Primjerice, imamo li obradak koji želimo prevući sa svih strana, odnosno da sve površine budu prevučene slojem prevlake, to nije moguće postići u jednom ciklusu prevlačenja budući da jedna strana obratka jednostavno mora dodirivati podlogu.

Druga poteškoća kod PACVD postupaka prevlačenja se odnosi na samu pripremu obradaka. Prevlačenje ovog tipa zahtijeva čiste i polirane površine. Prilikom izrade uzoraka za eksperiment opisan u ovom radu, znatan dio vremena bio je utrošen na brušenje, poliranje i čišćenje samih uzoraka, što je vremenski i financijski teret kojeg kod nekih drugih postupaka nema.

U [15] je također naveden već spomenuti nedostatak pojave efekta šuplje katode. Šuplja katoda je područje niskog tlaka gdje plazma ne prati konturu obratka koji se prevlači. Ovaj je efekt primarno prisutan u slijepim rupama gdje elektroni ostanu zarobljeni i krenu migrirati po rubovima rupe. Taj proces uzrokuje visku razinu ionizacije i inducira značajnu količinu ionskog bombardiranja što dovodi do pretjeranog zagrijavanja obradaka i može dovesti do spaljivanja obratka ili pretjeranog *sputteringa* površine.

Cijena samog procesa je značajka koju je moguće sagledati s dvije strane. Sam proces prevlačenja je relativno skup i kao što je navedeno, zahtijeva detaljnu pripremu obradaka. Isplativost samog postupka se očituje u eksploatacijskim uvjetima i trajnosti prevučenih dijelova. Kao što je vidljivo iz navedenih primjera, prevlake dobivene PACVD postupkom mogu značajno produžiti životni vijek pojedinih dijelova. Prema tome, cijena postupka se može smatrati visokom ili niskom, ovisno o samoj upotrebi prevučenih dijelova.

# **EKSPERIMENTALNI DIO**



## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu su provedena ispitivanja uzoraka od alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5-3 čiji je kemijski sastav naveden u tablici 5.1. Uzorci su prevučeni TiN/TiCN prevlakom upotrebom duplex PACVD postupka na uređaju Rübig PC 70/90 koji se nalazi za Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. U eksperimentalnom dijelu je potrebno istražiti utjecaj orijentacije uzoraka u šarži uređaja na svojstva prevlaka. Sam cilj eksperimenta je istražiti ponašanje plazme i svojstva prevlaka u provrtima koji se mogu nalaziti na elementima koje prevlačimo te razlikuje li se prevlačenje provrta i dobivena svojstva od prevlačenja ravnih površina. Ideja za ovakvo istraživanje polazi od činjenice kako PVD postupkom, koji je najzastupljeniji od svih postupaka prevlačenja u parnoj fazi, nije moguće prevlačiti provrte te PACVD postupak u tom pogledu u prednosti budući kako je njime prevlačenje provrta i utora moguće. Sam postupak prevlačenja provrta PACVD postupkom nije sasvim istražen, kao ni utjecaj parametara prevlačenja i ograničenja koja se pritom javljaju.

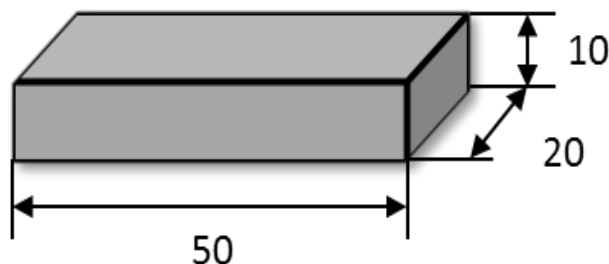
U radu je pokušano utvrditi mogu li se uopće provrti uspješno prevlačiti PACVD postupkom te do koje je dubine moguće kvalitetno prevlačiti provrte. Također će se utvrditi razlika u prevlačenju prolaznih provrta i slijepih utora. Provedena istraživanja se nastavljaju na završni rad u kojem je istraživao utjecaj orijentacije i udaljenosti dijelova od podloge u komori uređaja za prevlačenje.

### 5.1. Osnovni materijal i priprema ispitnih uzoraka

Kao osnovni materijal upotrijebljen je alatni čelik za topli rad oznake X38CrMoV5-3 KIND&Co. RPU-ESR kemijskog sastava navedenog u tablici 5.1. Uzorci su oblika pravilne četverostrane prizme (kvadra) dimenzija 50 mm × 20 mm × 10 mm, prikazano na slici 5.1.

**Tablica 5.1 Kemijski sastav osnovnog materijala**

Element	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Fe
Maseni udio, %	0,38	0,4	0,4	5,0	2,8	0,6	ostalo



**Slika 5.1 Oblik i dimenzije ispitnih uzoraka**

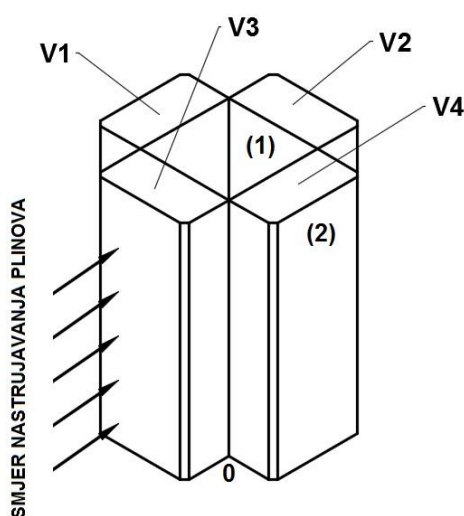
Priprema uzoraka je započeta kaljenjem čeličnih uzoraka u vakuumskoj peći u laboratoriju za toplinsku obradu FSB-a. Prilikom kaljenja uzorci su zagrijani na temperaturu austenitizacije  $\vartheta_a = 1060^\circ\text{C}$ . Nakon kaljenja na uzorcima su izvršeni postupci popuštanja u dva koraka. U prvom koraku uzorci su popušteni u vakuumskoj peći temperaturom popuštanja  $\vartheta_{p1} = 620^\circ\text{C}$ , a u drugom koraku uzorci su popušteni temperaturom popuštanja  $\vartheta_{p2} = 570^\circ\text{C}$ . Nakon završene toplinske obrade tvrdoća površine uzoraka iznosila je 45 HRC.

Prije samog prevlačenja uzorke je potrebno mehanički obraditi brušenjem i poliranjem površine. Brušenje je izvršeno u tri koraka. Prvo je izvršeno brušenje brusnim papirom gradacije P320, potom je izvršeno brušenje brusnim papirom gradacije P600 te naposljetku brušenje brusnim papirom gradacije P1000. Nakon brušenja uzorci su polirani dijamantnom pastom Struers DP 9. Kompletan proces mehaničke pripreme uzoraka izvršen je u metalografskom laboratoriju FSB-a.

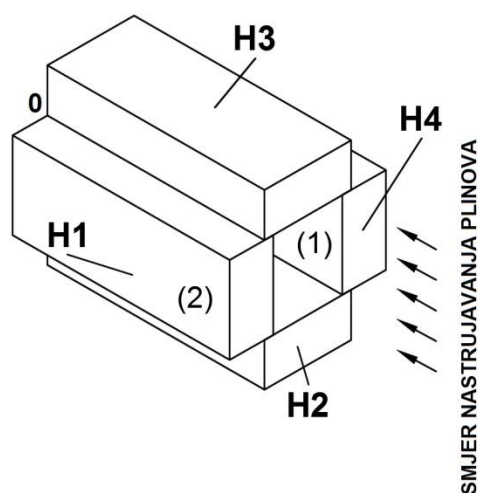
## 5.2. Plan pokusa PACVD prevlačenja

Nakon osnovne pripreme, uzorci su prevučeni TiN/TiCN prevlakom na uređaju Rübig PC 70/90 postupkom plazmom potpomognutog prevlačenja u parnoj fazi – PACVD. Ukupno je prevučeno devet uzoraka. Četiri uzoraka postavljena su u vertikalnoj konfiguraciji te čine svojevrsan sklop tako da repliciraju vertikalno postavljenu utor ili slijepi provrt na realnom elementu (slika 5.2). Četiri su uzorka postavljena u sličnoj konfiguraciji u sklop u horizontalnom smjeru te repliciraju horizontalni utor ili prolazan provrt na realnom elementu (slika 5.3). Na slici 5.4 je skica ukoso postavljenog uzorka, kao i dimenzije oslonaca radi izračunavanja kuta. Na slici 5.5 vidimo fotografiju uzoraka i njihov položaj u šarži uređaja za prevlačenje. Iako ovakva konfiguracija uzoraka simulira provrt ili utor kvadratnog presjeka što nije čest slučaj u praksi, ovo rješenje je odabrano kako bi se sklop uzoraka nakon prevlačenja mogao rastaviti i analizirati svaka površina zasebno. Nadalje, zakrivljena vanjska i/ili unutarnja površina kod provrta ili utora kružnog poprečnog presjeka zahtjeva rezanje provrta/utora nakon prevlačenja i značajno komplicira mjerenje debljine prevlake kalotesterom te čini mjerenje prionjivosti prevlake Rockwell C metodom gotovo nemoguće.

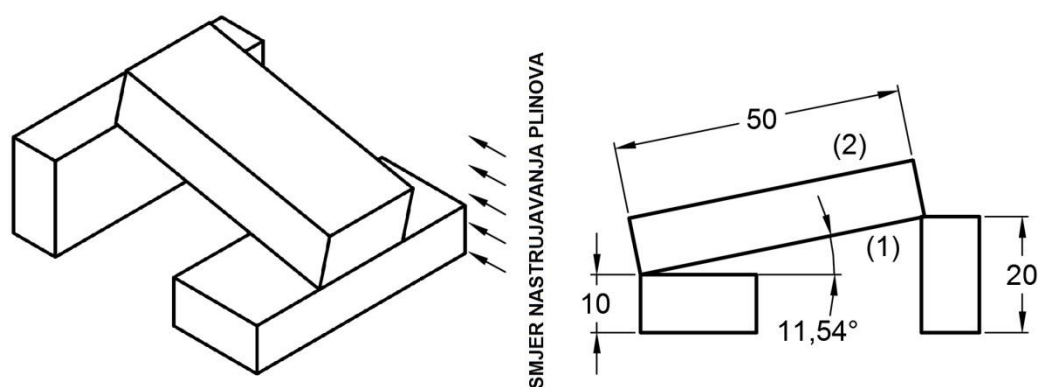
Treba napomenuti da se dobiveni rezultati mogu razlikovati od rezultata u slučaju provrta ili utora kružnog poprečnog presjeka. Kod prevlačenja su korišteni plinovi  $H_2$ , Ar,  $N_2$  i  $CH_4$  uz  $TiCl_4$  prekursor. Na slikama 5.2 do 5.5 su također označene pozicije, odnosno pojedinačni uzorci. Brojevnim vrijednostima su označene unutrašnja (1), odnosno vanjska (2) površina uzoraka. Strelicama je označen smjer nastrujavanja plinova.



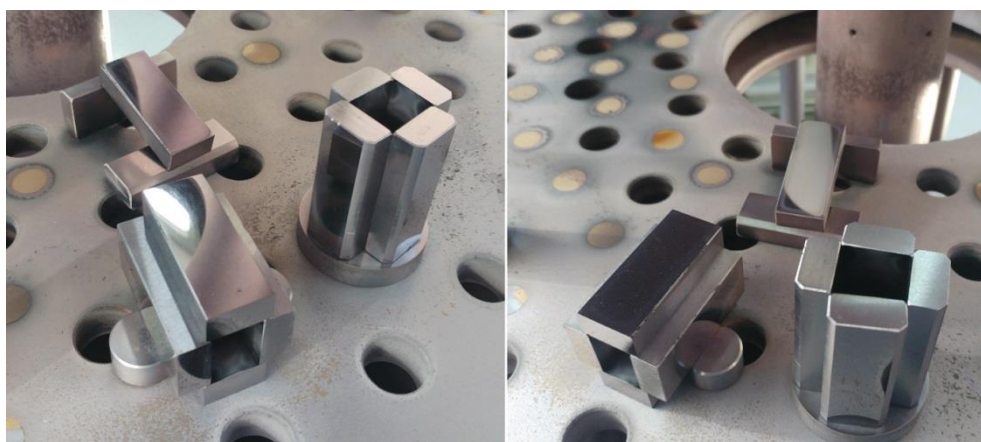
Slika 5.2 Konfiguracija vertikalno postavljenih uzoraka



Slika 5.3 Konfiguracija horizontalno postavljenih uzoraka



Slika 5.4 Konfiguracija ukoso položenog uzorka u šarži



Slika 5.5 Fotografije uzoraka iz različitih kuteva na podlozi uređaja za prevlačenje

Samo prevlačenje provedno je u nekoliko koraka. Prevlačenje započinje grijanjem uređaja u trajanju 1,5 sata. Nakon zagrijavanja slijedi čišćenje u trajanju od 2 sata u atmosferi vodika, argona i dušika. Nakon obavljenog čišćenja na uzorke je nanošena TiN prevlaka u trajanju 1,5 sata te je nakon prijelaza izvršeno nanošenje konačne TiCN prevlake u trajanju 5,5 sati i hlađenje, odnosno ispiranje uzoraka u trajanju jednog sata. Ukupno trajanje procesa iznosi 12 sati. Tablicom 5.2 prikazani su parametri procesa prevlačenja.

**Tablica 5.2 Parametri procesa prevlačenja PACVD**

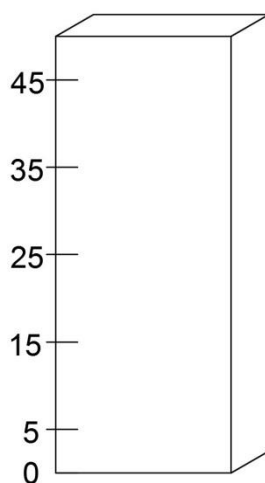
Br. koraka	1	2	3	4	5	6
Opis koraka	Grijanje	Čišćenje	TiN	TiCN prijelaz	TiCN	Hlađenje / Ispiranje
Vrijeme (h:mm)	1:30	2	1:30	0:30	5:30	1
Tlak [mbar]	2	2	2	2	2	2
Temperatura [°C]	420	420→500	500	500	500	500→20
Sastav atmosfere	H <sub>2</sub> %	100	81	85	86	100
	Ar %	0	6	6	6	-
	N <sub>2</sub> %	-	13	9	8	-
	CH <sub>4</sub> [l/h]	-	-	-	4,5	-
	TiCl <sub>4</sub> [l/h]	-	-	3	3	-
Napon [V]	-	540	490	490	490	-
Snaga plazme [W]	-	1800	1650	1400	1400	-

### 5.3. Plan karakterizacije prevučenih uzorka

Nakon provedene obrade uzoraka te njihovog prevlačenja provedeno je ispitivanje prionjivosti i debljine prevlaka.

Prevlake su ispitane uzdužno uz uzorak (slika 5.6) na udaljenosti od cca 5, 15, 25, 35 i 45 mm od baze uzorka, označeno „0“. Pritom valja napomenuti kako baza vertikalno postavljenih uzoraka, odnosno vrijednost „0“ leži na podlozi šarže uređaja, dok je kod horizontalno orijentiranih uzoraka baza okrenuta suprotno izvoru plinova, odnosno prema sredini komore PACVD uređaja. Kod nakošenog uzorka bazom se smatra stranica koja je niže postavljena, odnosno stranica koja je bila bliže podlozi šarže.

Potrebno je napomenuti kako prilikom ispitivanja zbog tehničkih ograničenja nije moguće točno pogoditi definiranu udaljenost mjesta ispitivanja od baze uzorka, stoga su navedene udaljenosti navedene kao približne vrijednosti. Prave udaljenosti opisane su u tablici u prilogu te su ispravne udaljenosti upotrijebljene prilikom kreiranja statističkih podataka.



**Slika 5.6 Definirane udaljenosti mjesta ispitivanja od baze uzorka „0“**

Eksperimentom su obuhvaćane obje strane uzoraka, unutarnja strana odnosno strana „1“ i strana strana „2“ (slika 5.2 i 5.3) kako bi se svojstva prevlaka s unutarnje strane usporedila sa svojstvima s vanjske strane. Svojstva s vanjske strane uzoraka bi trebala biti slična svojstvima koje su opisane u [16] te je sukladno tome također moguće pratiti i ponašanje prevlaka s obzirom na udaljenost od podloge šarže uređaja, barem kod onih koji su vertikalno orijentirani.

Potrebno je napomenuti kako izrazito velik utjecaj na svojstva prevlake u provrtu predstavlja i tzv. efekt šuplje katode („hollow cathode effect“ – HCE) koji je već opisan u poglavlju 3.3.

### 5.3.1. Isptivanje debljine prevlake

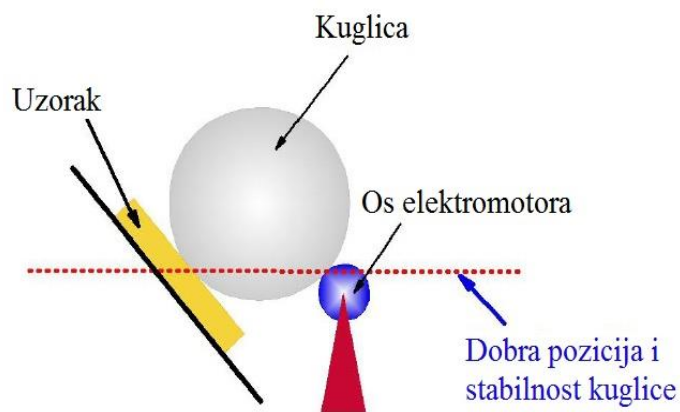
Debljina prevlake ispitana je kalotestom. U ovom slučaju korišten je kalotester tvrtke TRIBOtechnik prikazan na slici 5.7 gdje su označeni glavni dijelovi kalotestera.



- 1) Elektromotor
- 2) Stezna naprava za pridržavanje uzoraka
- 3) Kuglice od kaljenog čelika
- 4) Upravljačka jedinica kalotestera

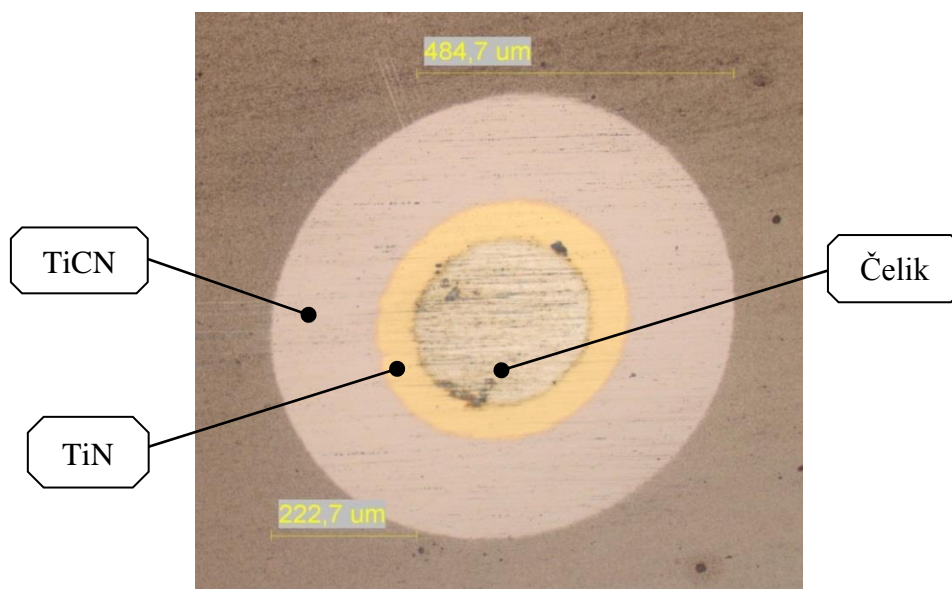
**Slika 5.7 Kalotester tvrtke TRIBOtechnik [17]**

Sam kalotest se izvodi na način da se u steznu napravu pričvrste uzorci koje želimo ispitivati. Potom se na osovinu elektromotora namješta kuglica od kaljenog čelika na način prikazan na slici 5.8 Ispravno pozicioniranje ispitnog uzorka i kuglice je bitno jer se na taj način dobiva pravilan otisak (kalota) na površini ispitivanog uzorka. Kalote moraju biti što okruglije, odnosno potrebno je izbjegavati oblik elipse, budući da takav oblik otiska nije primjeren za mjerenje debljine prevlake. Na raspolaganju su čelične kuglice promjera 10, 15, 20, 25 i 30 mm. Nakon odabira kuglice te namještanja brzine i vremena kalotesta, osovina elektromotora se počinje rotirati te tako rotira kuglicu koja abradira površinu uzorka. Na kuglicu se dodatno nanosi par kapi dijamantne suspenzije koja služi kao abrazivno sredstvo.



**Slika 5.8 Ispravna pozicija ispitivanog uzorka i kuglice na kalotestu [17]**

Na kalotesteru je dostupan i mikroskop te svjetiljka koja služi za osvjetljavanje uzorka kako bi bilo moguće izmjeriti veličinu kalote mikroskopom. U ovom slučaju mikroskop na kalotesteru je korišten isključivo za brzu provjeru kalota, odnosno provjeru je li kuglica „probila“ prevlaku na ispitivanom uzorku. Dimenzije kalota mjerene su na mikroskopu u metalografskom laboratoriju FSB-a.



**Slika 5.9 Otisak dobiven na kalotesteru, gledan na mikroskopu**

Dobiveni otisak se mjeri na mikroskopu. Na slici 5.9 su vidljive izmjere jednog otiska dobivenog u provednim ispitivanjima debljine prevlake TiN/TiCN. Za određivanje debljine



prevlake mjere se vrijednosti „x“ i „y“ (slika 5.10). Izmjerene vrijednosti se potom uvrštavaju u jednadžbu:

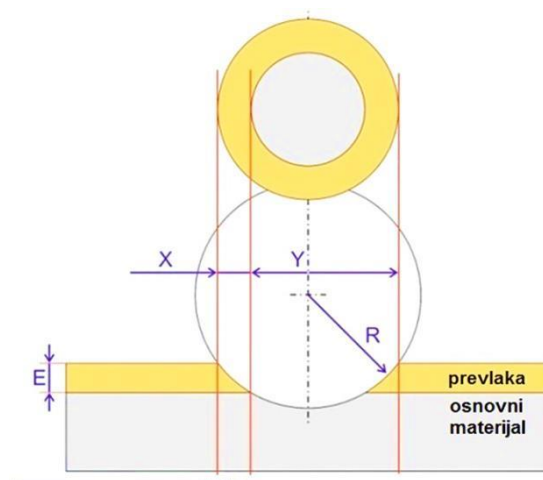
$$E = \frac{x \cdot y}{D} [\mu\text{m}] \quad (1)$$

$E$  – Debljina prevlake

$y$  – Projicirana širina sloja prevlake s jedne strane

$x$  – Projicirana širina ostatka otiska

$D$  – Promjer kuglice ( $2 \times R$ )



Slika 5.10 Skica presjeka i mjerenih vrijednosti za debljinu prevlake [17]

### 5.3.2. Ispitivanje prionjivosti prevlake prema normi VDI 3198

Prionjivost prevlake ispituje se Rockwell C tvrdomjerom prema VDI 3198 testu. Prilikom ispitivanja u površinu ispitivanog uzorka se utiskuje indentor oblika dijamantnog stošca vršnog kuta  $120^\circ$  silom od 1471 N u trajanju od nekoliko sekundi. Nakon utiskivanja indentora dobiva se okrugli otisak na površini ispitivanog uzorka dubine  $h_0$ . Navedeni se otisak potom pregledava na svjetlosnom mikroskopu te se analizira izgled otiska, odnosno izgled površine u neposrednoj blizini otiska.

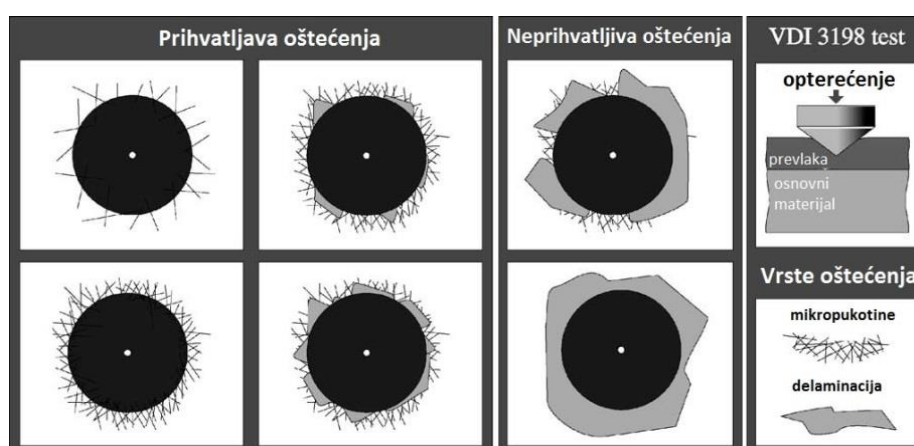
Prednosti VDI 3198 testa su u brzini i jednostavnoj primjeni te se ta vrsta ispitivanja često koristi u industrijskim pogonima. Nedostatak je nešto manja preciznost metode, budući da procjena kvalitete prionjivosti prevlake uvelike ovisi o samom ispitivaču. Za preciznije mjerenje prionjivosti prevlake u laboratorijskim uvjetima koristi se scratch test.

Na slici 5.11 prikazan je Rockwellov tvrdomjer u laboratoriju za toplinsku obradu FSB-a koji je korišten za ispitivanje uzoraka opisanih u radu.



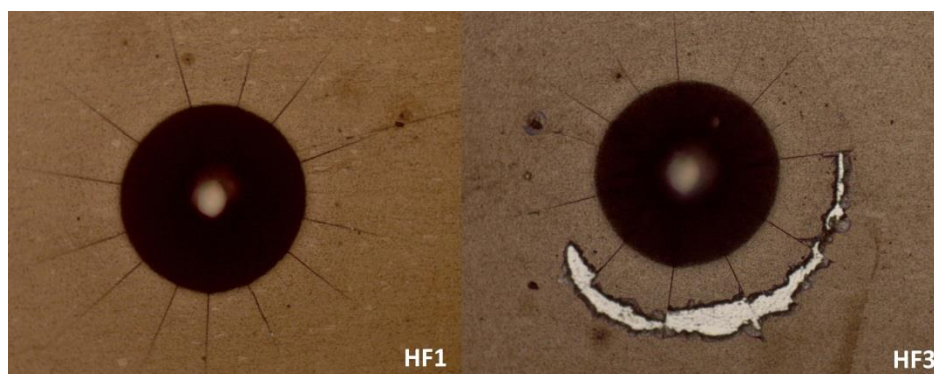
**Slika 5.11 Rockwellov tvrdomjer u laboratoriju za toplinsku obradu FSB-a**

Nakon što se u ispitivani uzorak utisne otisak, pristupa se ispitivanju kvalitete prevlake na navedenom uzorku. Kvaliteta se ispituje s obzirom na stanje prevlake, tj. vrstom i količinom oštećenja prevlake oko otiska. Pregledom otiska na mikroskopu pokušava se uočiti je li došlo do pucanja prevlake i odvaja li se prevlaka od osnovnog materijala, odnosno je li došlo do pojave delaminacije prevlake.



**Slika 5.12 Klasifikacija kvalitete prionjivosti prevlake prema VDI 3198 testu [18]**

S obzirom na ozbiljnost oštećenja prevlaka se svrstava u jednu od HF kategorija kvalitete, pri čemu oznaka HF1 označava najbolju prionjivost, a oznaka HF6 najslabiju prionjivost. Pritom je potrebno napomenuti kako oznake HF5 i HF6 označavaju neprihvatljivu prionjivost. Te oznake se daju prevlakama kod kojih prilikom ispitivanja dolazi do značajnije delaminacije prevlake u odnosu na broj pukotina. Na slici 5.13 su vidljive prevlake razreda prionjivosti HF1 i HF3 na kojima se vidi očita razlika u kvaliteti prevlake.

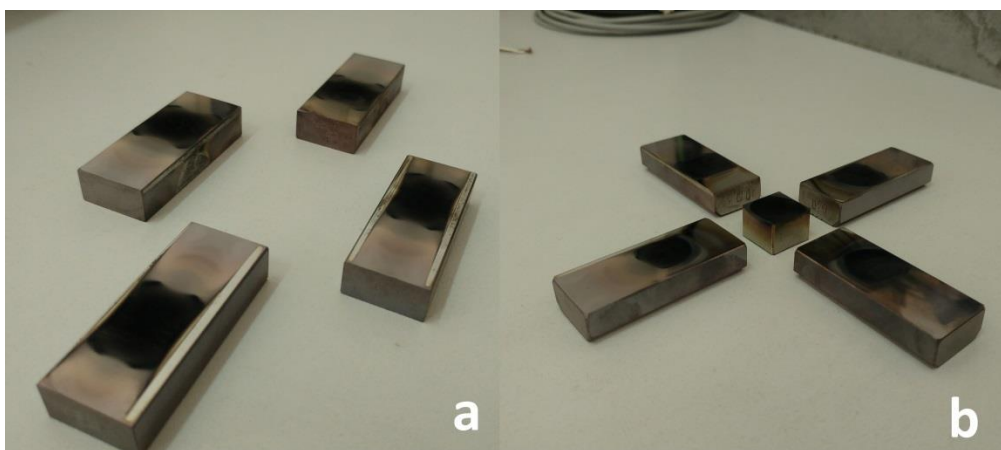


**Slika 5.13 Razlika u kvaliteti prevlake razreda HF1 i prevlake razreda HF3**

Iako obje prevlake spadaju u razrede kvalitete koji se smatraju prihvatljivim, manja kvaliteta HF3 prevlake je očita. Vidljiva je velika delaminacija u donjem dijelu fotografije koja se prostire gotovo polukružno uz sam otisak. Za razliku od navedene prevlaka označena HF1 ima samo površinske pukotine oko otiska što se smatra normalnim i zato je ocijenjena najvišim razredom kvalitete prionjivosti.

#### 5.4. Rezultati ispitivanja efekta šuplje katode

Prilikom prevlačenja uzoraka PACVD postupkom dolazi do stvaranja efekta šuplje katode na površini uzoraka. Rezultat ovog efekta je crni trag na površini zbog kojeg uzorak izgleda „spaljeno“. Pretpostavka je da je crni trag izlučeni ugljik, međutim u ovom radu nije izvršena detaljna kemijska analiza, stoga je potrebno dodatno analizirati sastav crnog sloja koji se pojavljuje prilikom prevlačenja. Na slici 5.14 prikazani su ispitni uzorci zahvaćeni efektom šuplje katode.

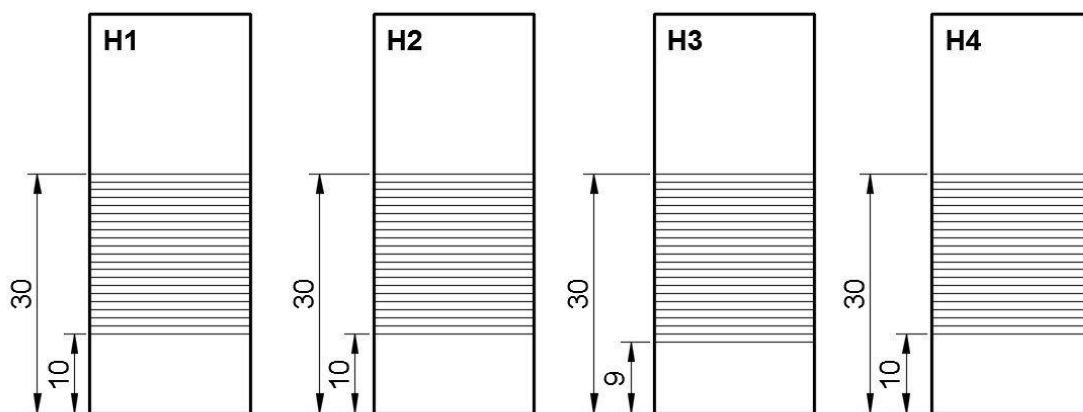


**Slika 5.14 Crni trag kao posljedica HCE na a) horizontalno orijentiranim uzorcima i b) vertikalno orijentiranim uzorcima**

Na ovim uzorcima su izmjerene udaljenosti pojave efekta šuplje katode od baze uzorka nakon prevlačenja. Kao što je vidljivo na slikama 5.15 i 5.16, rezultati su prilično ujednačeni. Na svim uzorcima, horizontalno i vertikalno orijentiranim efekt šuplje katode se pojavljuje na jednakim udaljenostima od baze uzoraka, a ispod crnog sloja je primijećen nedostatak prevlake, odnosno vidljiva je površina osnovnog materijala.

Kod horizontalno orijentiranih uzoraka (slika 5.15) efekt šuplje katode pojavljuje se na udaljenosti od otprilike 10 milimetara od baze uzorka, koja je u šarži uređaja okrenuta prema sredini komore, odnosno udaljenija je od izvora plinova. Sama širina crnog sloja u svim slučajevima iznosi dvadesetak milimetara, a s obje strane crnog sloja je vidljiva prevlaka, odnosno nije vidljiva površina osnovnog materijala kao kod vertikalno orijentiranih uzoraka.

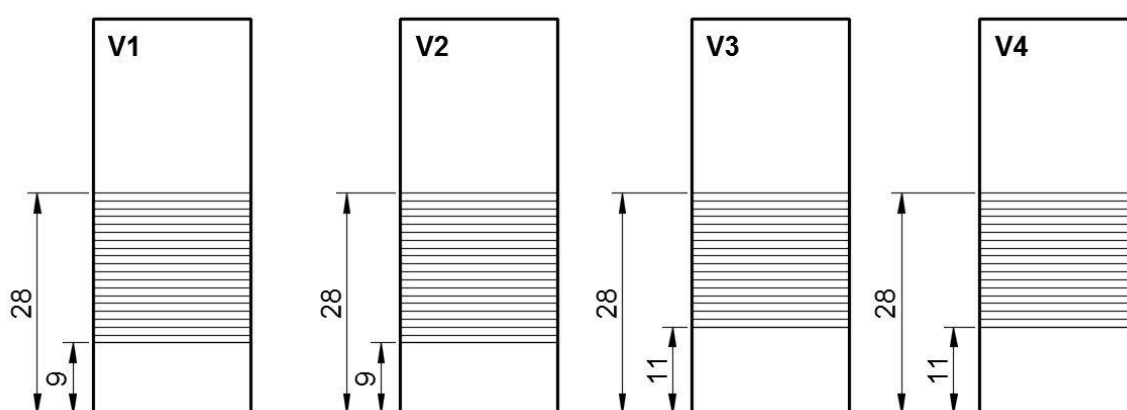
Iz navedenog se može zaključiti kako je prevlačenje horizontalno orijentiranih provrta uspješnije, odnosno daje bolje rezultate u pogledu dubine prevučenog sloja ukoliko su uzorci orijentirani prema strani izvora plinova za prevlačenje tj. prema vanjskom dijelu komore PACVD uređaja.



**Slika 5.15 Izmjerene vrijednosti pojave efekta šuplje katode na horizontalno orijentiranim uzorcima**

Kod vertikalno postavljenih uzoraka (slika 5.16) situacija je vrlo slična. Mjerenjem udaljenosti crnog sloja od baze uzorka koja je naslonjena na podlogu šarže uređaja, vidljivo je kako je udaljenost pojave crnog sloja iznosi 9 do 11 milimetara te sama širina sloja iznosi dvadesetak milimetara. U ovom slučaju takav rezultat nije neočekivan, budući da je donja strana uzorka kompletno zatvorena od prodora plinova.

Ovakav rezultat daje zaključak kako je kod vertikalno orijentiranih provrta moguće prevlačenje do određene granice s obzirom na pojavu efekta šuplje katode. U ovom je slučaju ta granica postavljena na otprilike dvadeset milimetara od gornje strane ispitnih uzoraka.

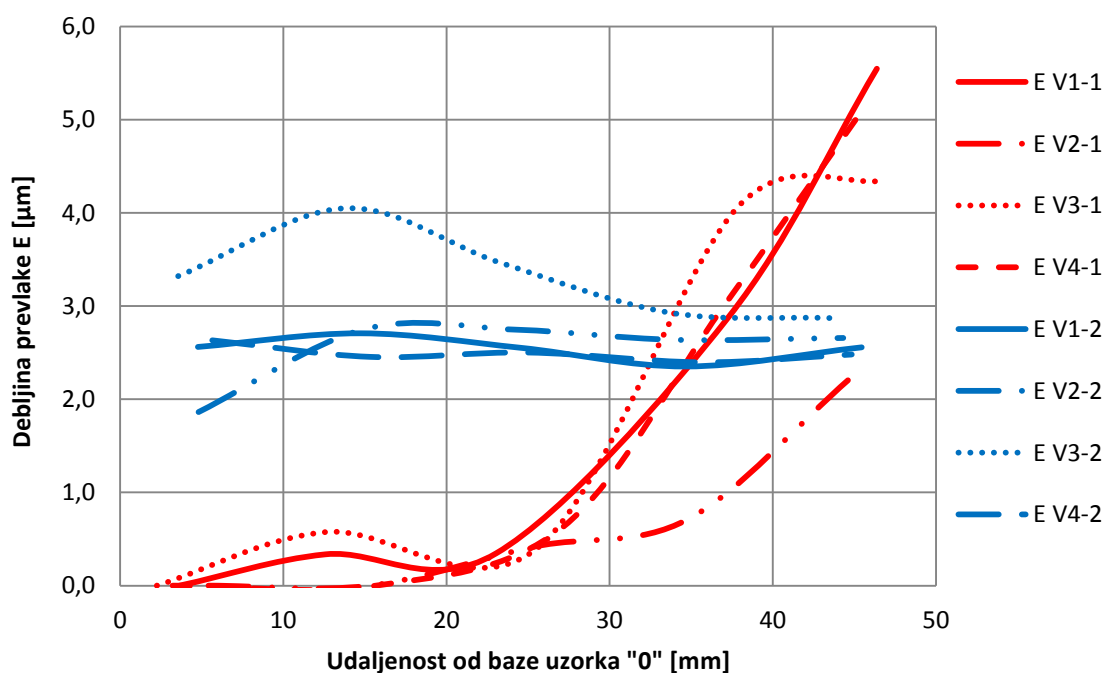


**Slika 5.16 Izmjerene vrijednosti pojave efekta šuplje katode na vertikalno orijentiranim uzorcima**

### 5.5. Rezultati određivanja debljine prevlake

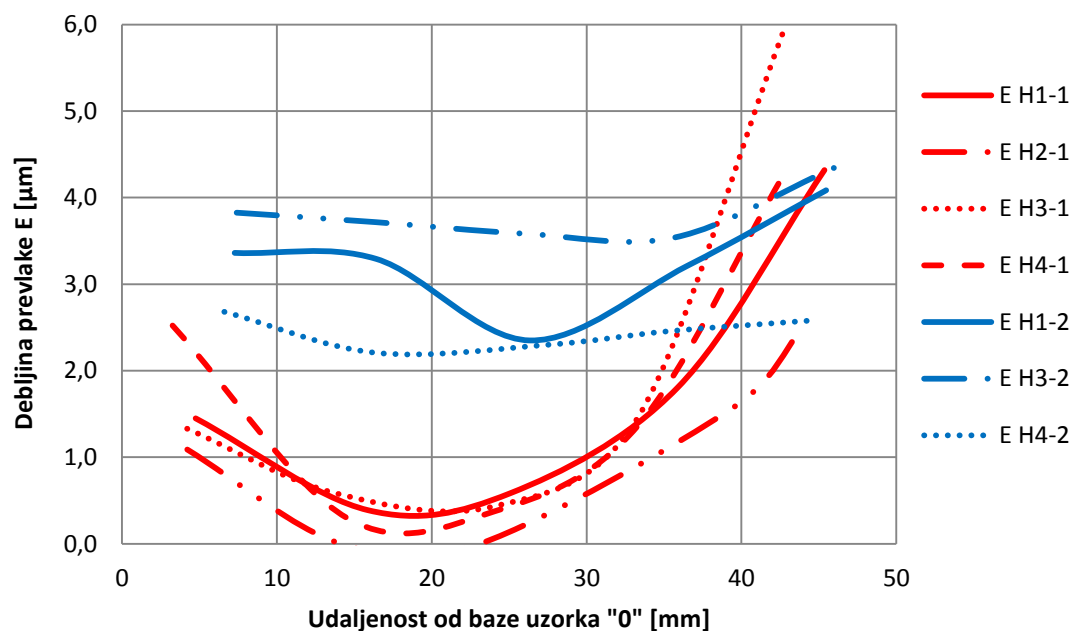
Debljina prevlake je određena kalotestom i svjetlosnom mikroskopijom traga trošenja. Dobivene vrijednosti su zatim strukturirane u tablici i prikazane u dijagramima za unutarnje i vanjske površine horizontalno i vertikalno orijentiranih uzoraka. Cilj provedenih ispitivanja bio je je grafički prikazati kako i koliko se razlikuju vrijednosti debljine i prionjivosti prevlake s unutarnje i vanjske površine provrta te utvrditi da li se mogu prevlačiti provrti. Također je istražen utjecaj orijentacije uzoraka, prema smjeru nastrujavanja plinova, na debljinu prevlake.

Na slici 5.17 su prikazane vrijednosti debljine prevlake unutarnjih i vanjskih površina vertikalno usmjerenih uzoraka. Crvenom bojom prikazane su vrijednosti unutarnjih površina, a plavom su bojom prikazane vrijednosti vanjskih površina.



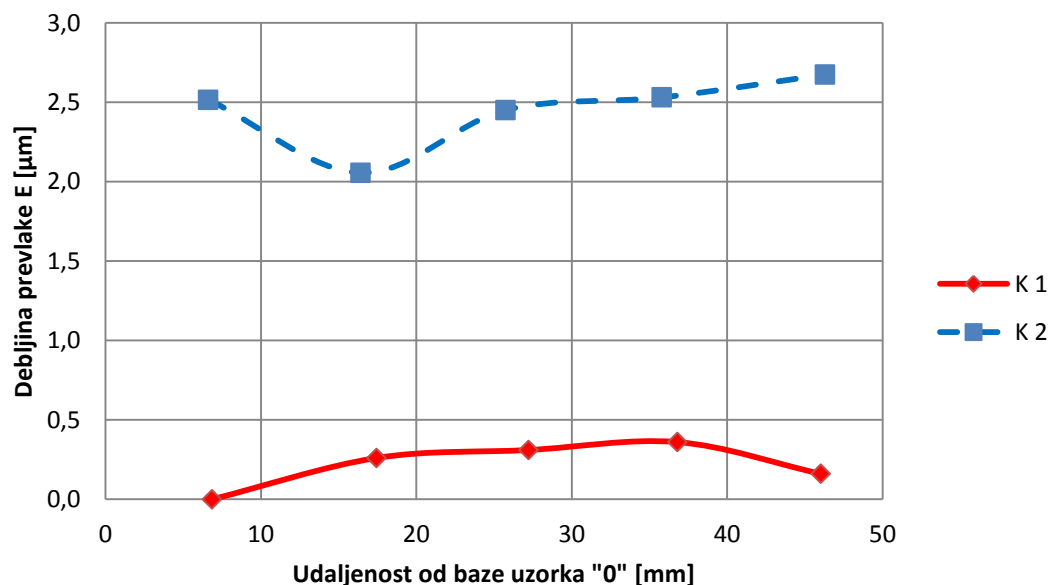
**Slika 5.17 Usporedne vrijednost debljine prevlaka na unutarnjim (crvene linije) i vanjskim površinama (plave linije) vertikalno orijentiranih uzoraka**

Na jednak način kreiran je i dijagram ovisnosti debljine prevlaka na horizontalno prevučanim uzorcima prikazan na slici 5.18. Jednako kao i na prethodnom dijagramu crvenom bojom su prikazane vrijednosti unutarnjih površina, a plavom bojom vrijednosti vanjskih površina.



**Slika 5.18 Usporedne vrijednosti debljine prevlaka na unutarnjim (crvene linije) i vanjskim površinama (plave linije) horizontalno orijentiranih uzoraka**

Na slici 5.19 je prikazan dijagram s vrijednostima debljine prevlaka na koso položenom uzorku. Ovdje je crvenom bojom prikazana strana uzorka okrenuta prema podlozi, a plavom bojom strana okrenuta suprotno, odnosno prema gornjoj strani komore.

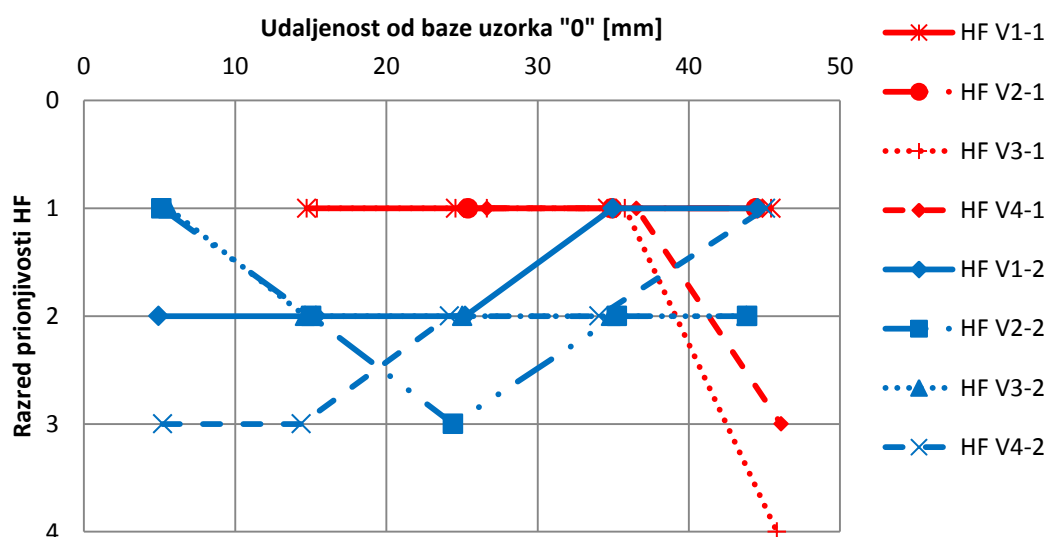


**Slika 5.19 Usporedne vrijednosti debljine prevlaka na gornjoj (crvena linija) i donjoj površini (plava linija) ukoso orijentiranog uzorka**

## 5.6. Rezultati određivanja prionjivosti prevlake

Prionjivost prevlaka ispitana je prema VDI 3198 testu. Utiskivanje Rockwell C indentora u površinu prevučenih uzorka rezultiralo je pukotinama i delaminacijama prevlaka. Oštećenja prevlake analizirana su svjetlosnim mikroskopom i napravljena je procjena kvalitete prionjivosti prevlake sukladno slici 5.12. Prema dobivenim vrijednostima kreirani su dijagrami razreda prionjivosti prevlaka za unutarnje i vanjske površine horizontalno i vertikalno orijentiranih uzoraka.

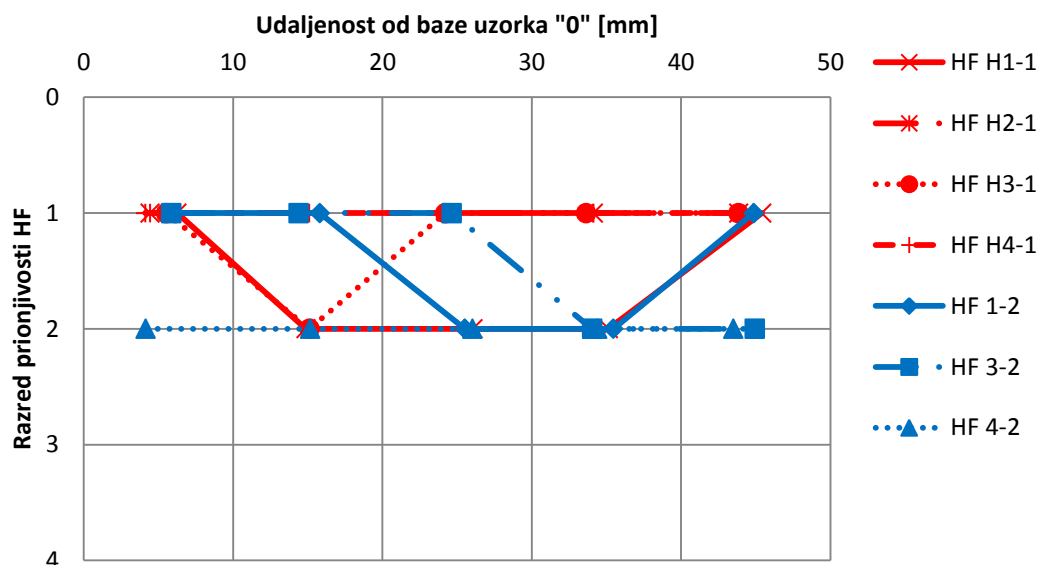
Na slici 5.20 prikazan je dijagram kombiniranih vrijednosti prionjivosti prevlaka unutarnjih i vanjskih površina vertikalno orijentiranih uzoraka. Crvenom bojom prikazane su vrijednosti kvalitete prionjivosti prevlaka na unutarnjim površinama, a plavom bojom prikazane su vrijednosti kvalitete prionjivosti vanjskih površina.



**Slika 5.20 Usporedne vrijednosti prionjivosti prevlaka na unutarnjim (crvene linije) i vanjskim površinama (plave linije) vertikalno orijentiranih uzoraka**

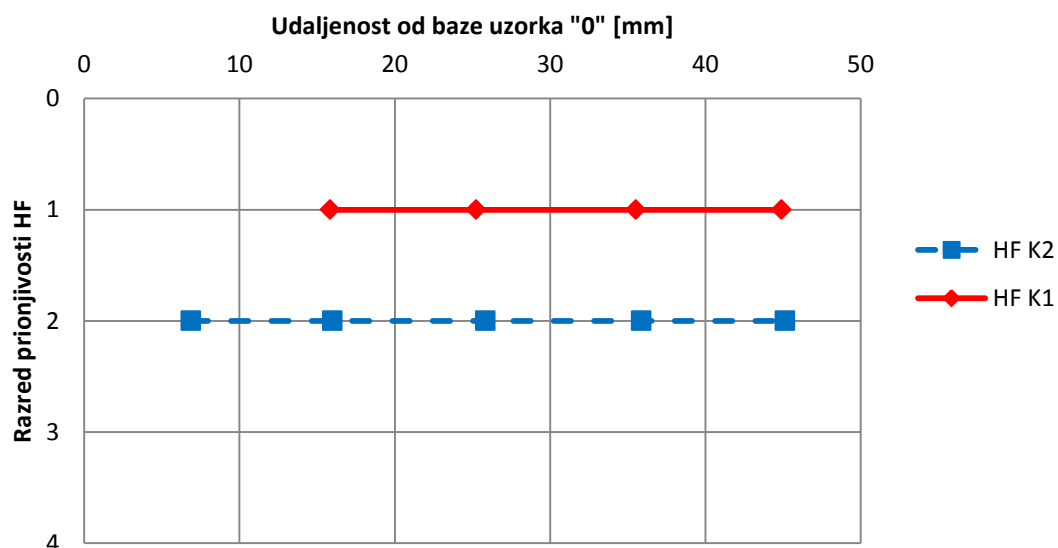
Jednako tako kreiran je i dijagram kombiniranih vrijednosti kvalitete prionjivosti prevlaka za horizontalno orijentirane uzorke prikazan na slici 5.21. Na tom su dijagramu također crvenom bojom prikazane vrijednosti prionjivosti na unutarnjim površinama uzoraka, a plavom bojom vrijednosti na vanjskim površinama.





**Slika 5.21 Usporedne vrijednosti prionjivosti prevlaka na unutarnjim (crvene linije) i vanjskim površinama (plave linije) horizontalno orijentiranih uzoraka**

Na slici 5.22. je prikazan dijagram vrijednosti kvalitete prionjivosti prevlake za koso položen uzorak. Ovdje je crvenom bojom prikazana strana uzorka okrenuta prema podlozi, a plavom bojom strana okrenuta prema gornjoj strani komore.



**Slika 5.22 Usporedne vrijednosti prionjivosti prevlaka na donjoj (crvena linija) i gornjoj površini (plava linija) nakošenog uzorka**

## 5.7. Analiza i diskusija rezultata

Vrijednosti debljine i adhezivnosti prevlake prikazane u prethodnom dijelu zajednički su analizirane u cilju utvrđivanja djelovanja efekta šuplje katode i prikladnosti položaja površine uzorka za kvalitetno prevlačenje.

### 5.7.1. Utjecaj efekta šuplje katode na pojavu zacrnjenja površine

Kao što je vidljivo na slikama 5.15 i 5.16 pojava efekta šuplje katode je prilično konzistentna neovisno o orijentaciji uzoraka s obzirom na izvor plinova.

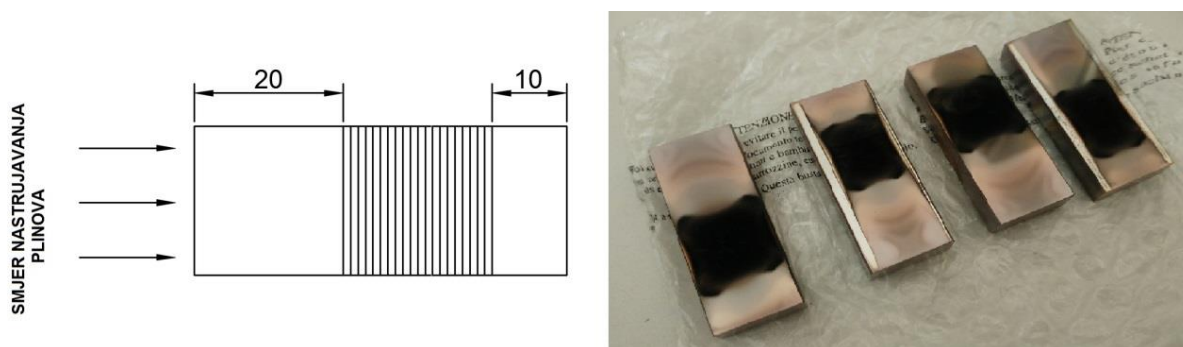
Na vertikalno orijentiranim uzorcima, crni sloj koji nastaje zbog efekta šuplje katode se počinje pojavljivati na udaljenosti od 9 do 11 milimetara od baze uzorka na svim uzorcima. Jednako tako taj isti crni sloj nestaje pri visini od 28 milimetara na svim uzorcima. Prema tome, kod vertikalno orijentiranih uzoraka, orijentacija s obzirom na izvor plinova prevlačenja nema utjecaja na pojavu efekta šuplje katode.

Kod horizontalno orijentiranih uzoraka slučaj je još „čvršći“. Kod njih je primijećeno kako se navedni crni sloj pojavljuje na udaljenosti 10 milimetara od baze uzorka te se samo na jednom uzorku pojavljuje na udaljenosti od 9 milimetara. Crni sloj nestaje na udaljenosti od 30 milimetara od baze na svim uzorcima. Kod horizontalno orijentiranih uzoraka valja ipak obzir uzeti orijentaciju uzoraka s obzirom na izvor plinova, jer je primijećena značajna razlika u pojavi efekta šuplje katode s obzirom na navedenu orijentaciju. Kao što je navedeno u prethodnom odlomku, efekt šuplje katode se na strani baze uzorka, odnosno na strani koja je okrenuta suprotno smjeru nastrujavanja plinova pojavljuje na udaljenosti 10 milimetara od baze uzorka. S druge se strane pak isti efekt pojavljuje na udaljenosti 20 milimetara od „gornje“ površine uzoraka.

Na slici 5.23 je skicirana navedena pojava, a prikazana je i fotografija horizontalno orijentiranih uzoraka na kojima se vidi crni sloj nastao zbog efekta šuplje katode.

Prema navedenom, zaključuje se kako se kod horizontalnih uzoraka orijentacijom provrta i rupa na dijelovima koje prevlačimo prema izvoru plinova postižu bolji rezultati u pogledu dubine prevlačenja. Ukoliko se površine za prevlačenje usmjere suprotno, može doći do pojave efekta šuplje katode na manjoj udaljenosti, odnosno dubini, što znači manju dubinu prevučenog provrta i prevlaku slabije kvalitete, međutim potrebna su dodatna istraživanja

navedene pojave s obzirom na usmjerenost dijelova kako bi bilo moguće detaljnije analizirati utjecaj orijentacije dijelova na pojavu efekta šuplje katode.



**Slika 5.23** Skica jednog od horizontalnih uzoraka s naznačenim crnim slojem i fotografija horizontalnih uzoraka s vidljivim crnim slojem nastalim zbog efekta šuplje katode

Kod nakošenog uzorka nije primijećena pojava efekta šuplje katode ni na jednoj površini.

Također je od izrazite važnosti napomenuti kako efekt šuplje katode ima nepovoljan utjecaj na kvalitetu prevlake, točnije na debljinu prevlake te je upravo to razlog zbog kojeg je na njega potrebno obratiti izrazitu pažnju prilikom prevlačenja dijelova.

### **5.7.2. Ovisnost debljine prevlake o orijentaciji prevlaćene površine**

Kao što je već vidljivo na dijagramima na slikama 5.17 i 5.18, postoji osjetna razlika između debljina prevlaka na unutarnjim stranama (strana 1) i vanjskim stranama (strana 2) te dolazi do pada kvalitete prevlake u središnjem dijelu uzorka, gdje se pojavljuje crni sloj kao rezultat efekta šuplje katode prilikom prevlačenja. U sljedećim su tablicama detaljno prikazani podaci za vrijednosti debljine prevlaka s obzirom na udaljenost mjesta ispitivanja od baze uzorka „0“. Oznakama  $h_1$  i  $h_2$  označene su udaljenosti mjesta ispitivanja od baze uzorka „0“ na unutarnjoj, odnosno vanjskoj površini uzorka, a oznakama  $E_1$  i  $E_2$  označena je debljina prevlake na navedenom mjestu ispitivanja na unutarnjoj, odnosno vanjskoj površini uzorka.

U tablicama 5.3 i 5.4 su prikazane vrijednosti debljine prevlaka za vertikalno orijentirane uzorke. Već na prvi pogled su vidljive očite razlike u debljini prevlake na unutrašnjoj strani „1“ i vanjskoj strani uzorka „2“ u svim slučajevima. Prevlake s vanjske strane uzorka se ponašaju na predviđen način te posjeduju gotovo uniformnu debljinu cijelom visinom uzorka.

Tablica 5.3 Vrijednosti debljine prevlake za uzorke V1 i V2

V1				V2			
$h_1$ [mm]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_2$ [mm]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_1$ [mm]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_2$ [mm]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]
3,63	<b>0,00</b>	4,76	<b>2,56</b>	5,41	<b>0,00</b>	4,80	<b>1,86</b>
12,58	<b>0,34</b>	14,73	<b>2,71</b>	15,30	<b>0,00</b>	14,96	<b>2,75</b>
23,05	<b>0,35</b>	24,57	<b>2,55</b>	25,44	<b>0,42</b>	24,34	<b>2,75</b>
37,28	<b>2,88</b>	34,64	<b>2,35</b>	34,83	<b>0,71</b>	33,96	<b>2,64</b>
46,38	<b>5,55</b>	45,45	<b>2,56</b>	44,75	<b>2,23</b>	44,32	<b>2,66</b>

Tablica 5.4 Vrijednosti debljine prevlake za uzorke V3 i V4

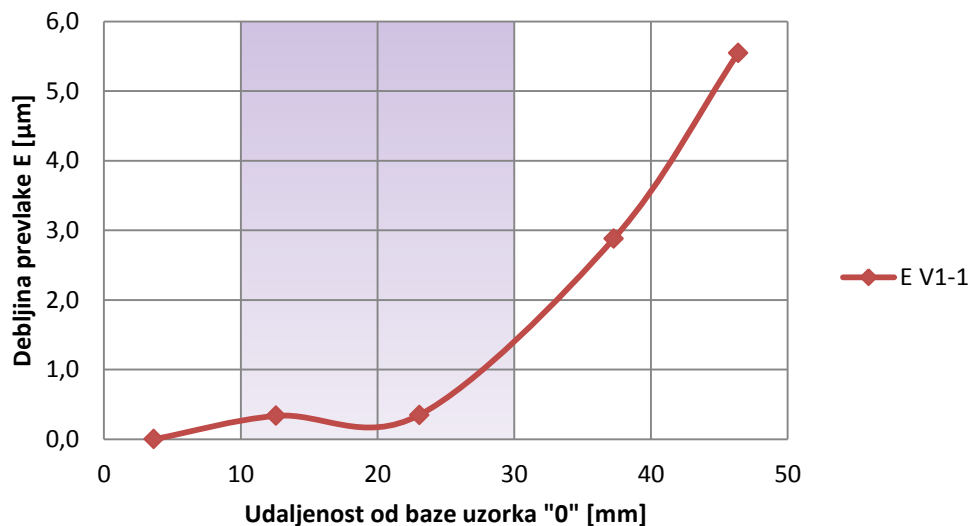
V3				V4			
$h_1$ [mm]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_2$ [mm]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_1$ [mm]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_2$ [mm]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]
2,24	<b>0,00</b>	3,55	<b>3,32</b>	3,21	<b>0,00</b>	5,64	<b>2,63</b>
12,60	<b>0,58</b>	13,81	<b>4,05</b>	15,67	<b>0,00</b>	15,34	<b>2,45</b>
25,55	<b>0,40</b>	23,27	<b>3,47</b>	27,15	<b>0,63</b>	25,00	<b>2,50</b>
37,90	<b>4,07</b>	33,60	<b>2,93</b>	36,88	<b>2,97</b>	35,58	<b>2,40</b>
46,93	<b>4,35</b>	43,58	<b>2,87</b>	45,12	<b>5,01</b>	44,84	<b>2,48</b>

Ukoliko se navedeni rezultati prikažu grafički, razlika u kvaliteti postaje još očitija. Na slikama 5.24 i 5.25 prikazani su dijagrami vrijednosti debljine prevlake za unutarnju i vanjsku stranu uzorka V1 ovisno o udaljenosti od baze uzorka.

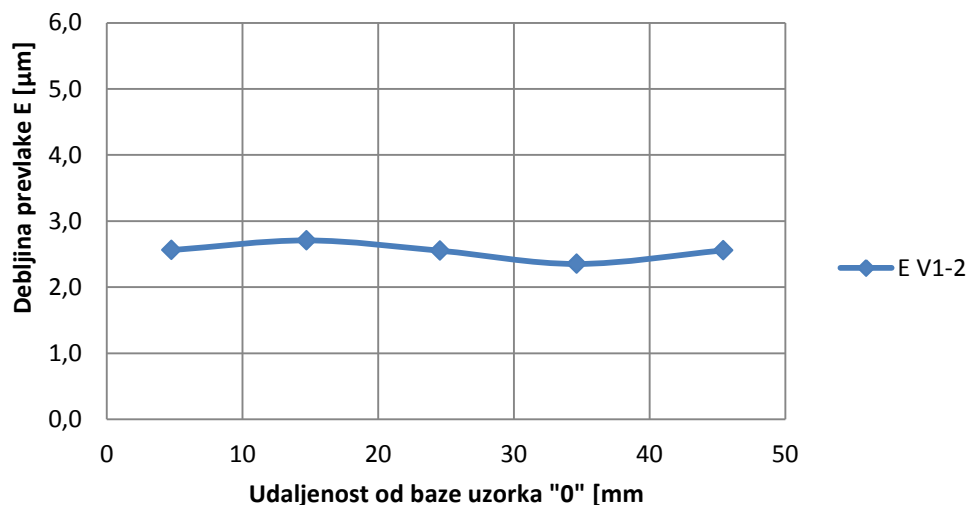
Dijagram na slici 5.24 koji prikazuje kretanje debljine prevlake na unutarnjoj površini uzorka V1 sadrži osjenčano područje u kojem se pojavljuje efekt šuplje katode. Vidljivo je kako je ispod navedenog područja prevlaka vrlo tanka ili nepostojeća, a iznad navedenog područja rapidno raste do maksimalne vrijednosti u iznosu 5,55  $\mu\text{m}$ .

Na slici 5.25 prikazan je dijagram vrijednosti debljine prevlaka vanjske površine uzorka V1. Ovdje je vidljivo kako ne postoje značajna odstupanja u debljini ovisno o udaljenosti površine od podloge komore za prevlačenje.

Također, vrijednosti za debljinu prevlake su prilično jednolike duž ukupne visine ispitivanog uzorka te variraju od 2,55 do 2,71  $\mu\text{m}$ . Nije primijećena pojava rapidnog rasta debljine prevlake iznad određene visine kao što je to slučaj na unutarnjoj strani istog uzorka.



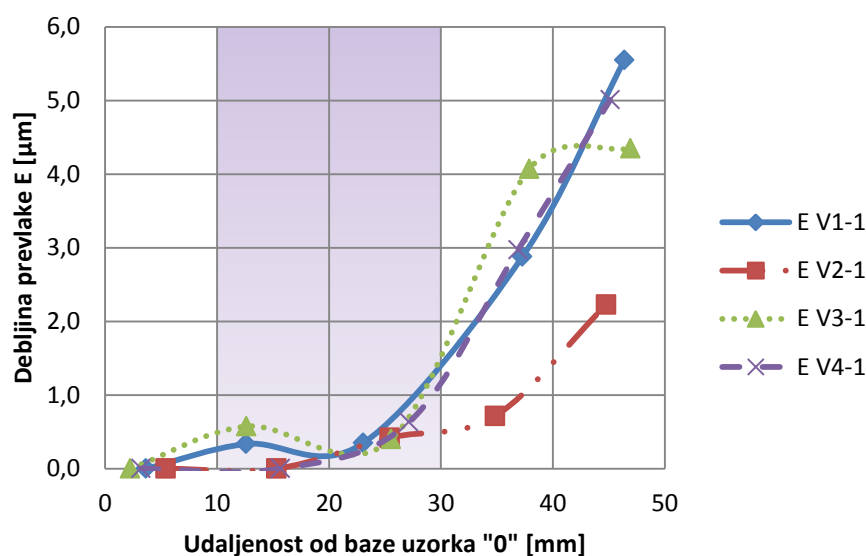
Slika 5.24 Vrijednosti debljine prevlake za unutarnju površinu uzorka V1



Slika 5.25 Vrijednosti debljine prevlake za vanjsku površinu uzorka V1

Pretpostavlja se kako na unutarnjoj strani, upravo zbog navedenog efekta šuplje katode, dolazi do povećanja gustoće ionskog toka te zbog toga dolazi do taloženja prevlake na gornjem dijelu uzorka. Ista pojava primijećena je na svim vertikalno orijentiranim uzorcima, što je vidljivo u dijagramu na slici 5.26 gdje su prikazane vrijednosti debljine prevlake na

unutarnjim površinama svih vertikalno orijentiranih uzoraka. Također je označeno područje djelovanja efekta šuplje katode, odnosno područje pojave crnog sloja.



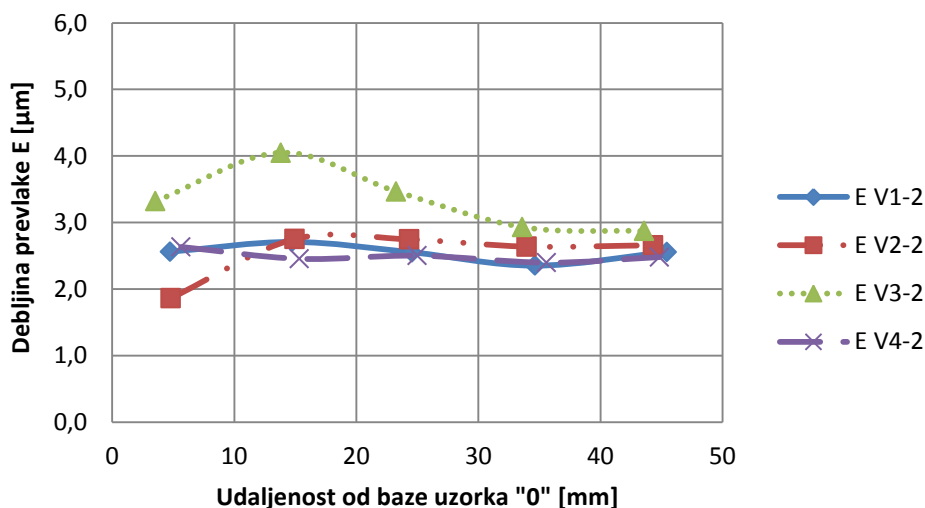
**Slika 5.26** Vrijednosti debljine prevlake za unutarnje površine vertikalno orijentiranih uzoraka

Promatranjem kalota na mikroskopu, uočeno je kako se kod prevlaka na unutarnjoj strani uzoraka pojavljuje zanimljiv fenomen. Budući da zbog efekta šuplje katode dolazi do već spomenutog povećanja ionskog toka, detaljnim promatranjem može se primijetiti više slojeva iste prevlake odnosno da prevlaka „raste“ u debelim slojevima. To upućuje da dolazi do prekida u depoziciji prevlake odnosno do nehomogenog taloženja elemenata prevlake. Na slici 5.27 je prikazana fotografija traga trošenja na kojoj se može vidjeti višeslojna TiCN prevlaka na kaloti snimljena na unutrašnjoj površini uzorka.



**Slika 5.27** Naslojavanje prevlake s unutarnje strane uzorka V1 na udaljenosti 37,28 mm od baze uzorka "0"

Za vanjske površine vertikalno orijentiranih uzoraka imamo također slučaj da su rezultati slični kao i za vanjsku stranu uzorka V1. U dijagramu na slici 5.28 su prikazane vrijednosti debljine prevlaka za sve vanjske površine vertikalno orijentiranih uzoraka.



**Slika 5.28 Vrijednosti debljine prevlake za vanjske površine vertikalno orijentiranih uzoraka**

Sukladno navedenom, vidljivo je kako na vanjskim površinama vertikalno orijentiranih uzoraka nema značajnih oscilacija u debljini prevlaka već su sve prevlake prilično jednolike debljine duž cijele visine uzoraka. Jedino veće odstupanje primijećeno je na uzorku V3 pri udaljenosti 15 mm od baze. Također, na istom uzorku je primijećena nešto veća vrijednost debljine prevlaka duž cijele visine uzorka. To je pripisano činjenici kako je uzorak V3 direktno izložen nastrujavanju plinova bez prepreka koje bi zaklanjale struju ionizirajućih plinova iz izvora u komori PACVD uređaja.

Tablicama 5.5 i 5.6 prikazane su vrijednosti debljine prevlaka za unutarnje i vanjske površine horizontalno orijentiranih uzoraka. U tablici 5.5 vrijednosti za vanjsku površinu uzorka H2 nisu izražene jer je navedena površina u kontaktu s podlogom, stoga ta površina nije ni prevučena.

Kod horizontalno orijentiranih uzoraka već iz tablice također vidimo kako na unutrašnjim površinama postoje značajna odstupanja u debljini prevlaka, što se također zbiva zbog utjecaja efekta šuplje katode. Ukoliko te vrijednosti prikažemo grafički, vidljiv je utjecaj navedenog efekta, ali u ovom slučaju su dobiveni rezultati nešto drugačiji nego kod uzoraka koji su vertikalno orijentirani.

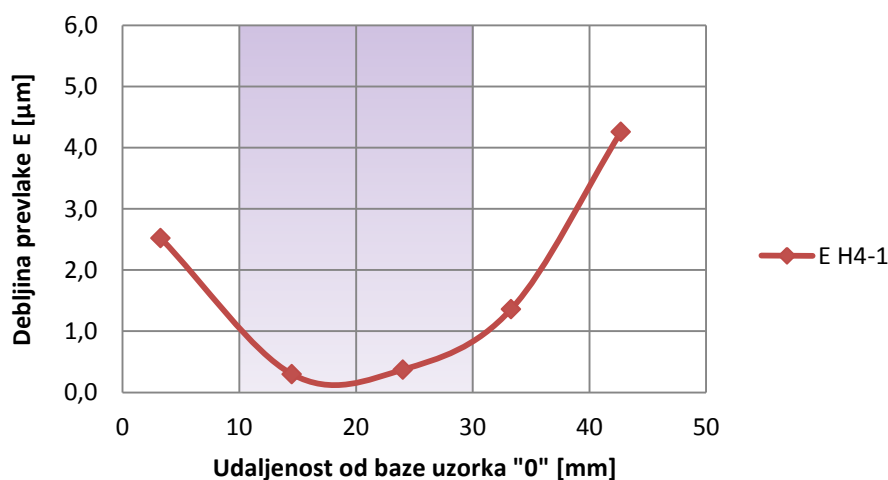
Tablica 5.5 Vrijednosti debljine prevlake za uzorke H1 i H2

H1				H2			
$h_1$ [mm]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_2$ [mm]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_1$ [mm]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_2$ [mm]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]
4,75	<b>1,45</b>	7,27	<b>3,36</b>	4,21	<b>1,09</b>		
15,88	<b>0,39</b>	16,40	<b>3,29</b>	14,11	<b>0,00</b>		
25,05	<b>0,58</b>	26,33	<b>2,35</b>	23,11	<b>0,00</b>		
35,88	<b>1,80</b>	36,51	<b>3,21</b>	39,44	<b>1,57</b>		
45,36	<b>4,32</b>	45,47	<b>4,08</b>	43,91	<b>2,49</b>		

Tablica 5.6 Vrijednosti debljine prevlake za uzorke H3 i H4

H3				H4			
$h_1$ [mm]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_2$ [mm]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_1$ [mm]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_2$ [mm]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]
4,20	<b>1,33</b>	7,40	<b>3,83</b>	3,26	<b>2,52</b>	6,60	<b>2,68</b>
13,66	<b>0,59</b>	16,38	<b>3,72</b>	14,51	<b>0,30</b>	16,41	<b>2,21</b>
24,00	<b>0,43</b>	26,11	<b>3,58</b>	24,04	<b>0,37</b>	27,56	<b>2,30</b>
33,30	<b>1,46</b>	35,73	<b>3,54</b>	33,30	<b>1,36</b>	35,25	<b>2,45</b>
42,70	<b>5,92</b>	45,97	<b>4,34</b>	42,70	<b>4,26</b>	44,32	<b>2,58</b>

Na slikama 5.29 i 5.30 prikazani su dijagrami vrijednosti debljine prevlake za unutarnju i vanjsku stranu uzorka H4 ovisno o udaljenosti od baze uzorka.



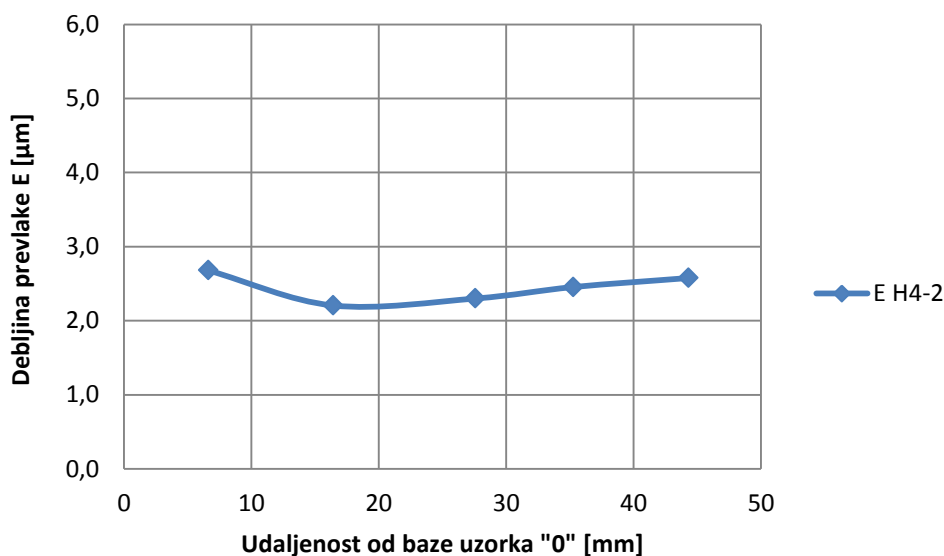
Slika 5.29 Vrijednosti debljine prevlake za unutarnju površinu uzorka H4



Tako je u dijagramu na slici 5.29 označeno područje uzorka u kojem se pojavljuje crni sloj kao posljedica efekta šuplje katode te je vidljivo kako navedeni efekt djeluje izrazito nepovoljno na debljinu prevlaka.

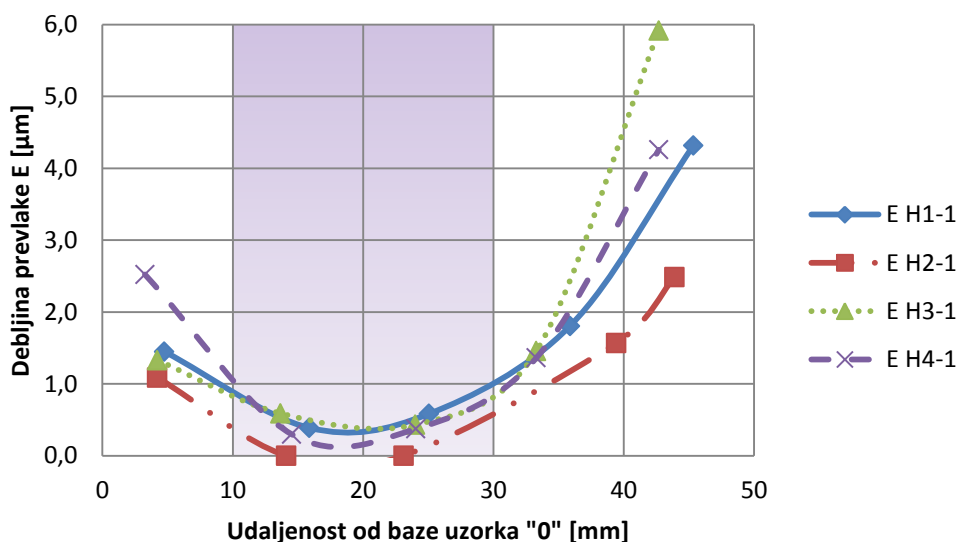
U ovom je slučaju vidljivo kako je u području u kojem nastaje crni sloj prevlaka izrazito tanka ili gotovo nepostojeća. Budući da je debljina prevlake u tom dijelu ispod vrijednosti  $1\text{ }\mu\text{m}$ , prevlaka u tom dijelu nije funkcionalna. Primijećeno je također kako vrijednost debljine prevlake rapidno raste u oba smjera izvan područja djelovanja efekta šuplje katode, te postiže maksimalne vrijednosti u iznosu  $2,52\text{ }\mu\text{m}$  u smjeru baze uzorka te vrijednost  $4,26\text{ }\mu\text{m}$  u suprotnom smjeru, odnosno smjeru koji je okrenut prema izvoru plinova.

S vanjske je strane pak situacija slična kao kod uzoraka vertikalne orijentacije. Na slici 5.30 je tako prikazana vanjska površina uzorka H4. Prevlaka je uglavnom jednolika duž cijele visine uzorka te ne postoje značajna odstupanja u debljini. Vrijednosti variraju od  $2,21\text{ }\mu\text{m}$  do  $2,68\text{ }\mu\text{m}$  te također nije primijećena pojava rapidnog rasta debljine prevlake ni na jednom dijelu uzorka.



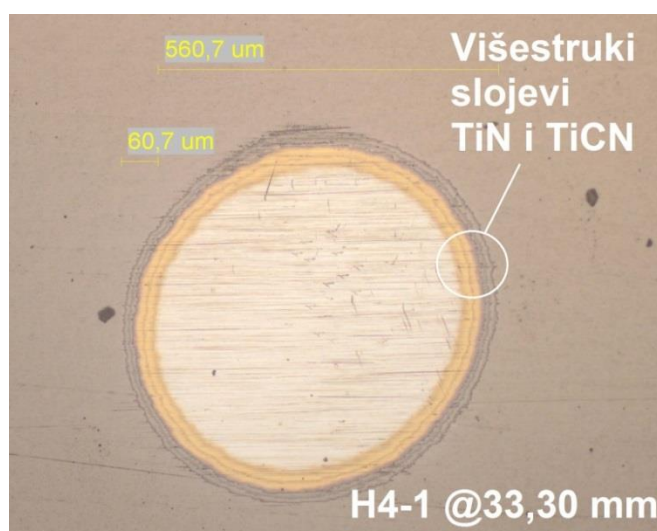
**Slika 5.30 Vrijednosti debljine prevlake za vanjsku površinu uzorka H4**

U dijagramu na slici 5.31 je također osjenčano područje pojave crnog sloja kao posljedice efekta šuplje katode. Vidljivo je kako unutar osjenčanog područja dolazi do značajnog pada debljine prevlake, a izvan osjenčanog područja vrijednost debljine prevlake je naročito izražena naglim rastom.



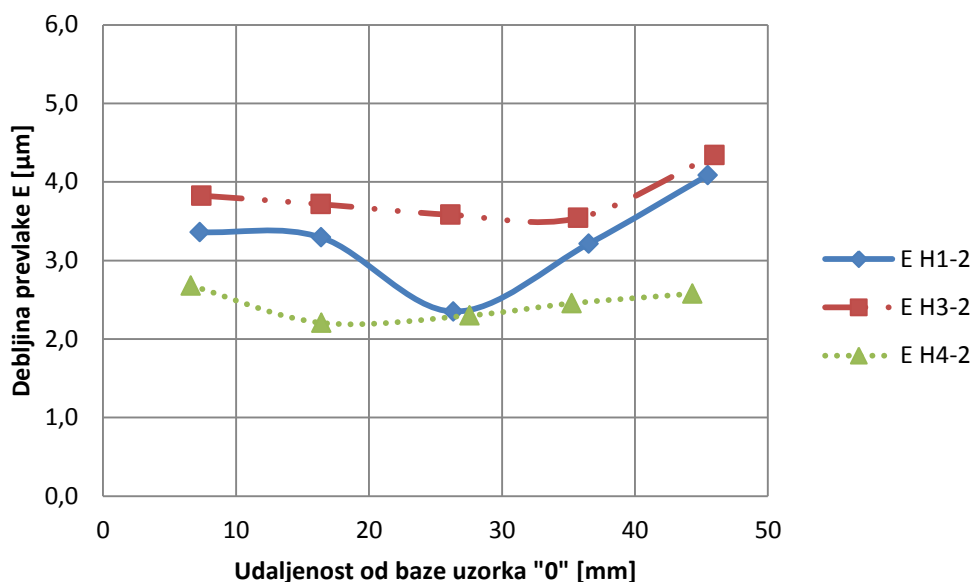
**Slika 5.31 Vrijednosti debljine prevlake za unutarnje površine horizontalno orijentiranih uzoraka**

Pretpostavlja se kako je za tu pojavu ponovo zaslužan efekt šuplje katode i povećana gustoća ionskog toka koja dovodi do taloženja prevlake, naročito u dijelovima uzoraka koji su bliže izvoru plinova, odnosno udaljeniji od baze uzoraka „0“, međutim kod horizontalno orijentiranih uzoraka je ista pojava zabilježena i u područjima blizu baze uzorka, a izvan područja zahvaćenog navedenim crnim slojem. Kod horizontalno orijentiranih uzoraka također je primijećena pojava naslojavanja prevlake u područjima izvan područja zahvaćenog crnim slojem, što je vidljivo na primjeru na slici 5.32 gdje je označeno naslojavanje na unutrašnjoj površini uzorka H4.



**Slika 5.32 Naslojavanje prevlake s unutarnje strane uzorka H4 na udaljenosti 33,30 mm od baze uzorka "0"**

Kao i kod vertikalno orijentiranih uzoraka, navedena pojava nije primijećena na vanjskoj površini, već samo na unutarnjoj iz čega proizlazi pretpostavka iznesena u prethodnom paragrafu. Na vanjskim površinama, kao što je prikazano dijagramom na slici 5.33, nema većih odstupanja. Vrijednosti debljine prevlaka na svim uzorcima su umjerene, s time da je namanja vrijednost za debljinu prevlake 2,21  $\mu\text{m}$ , a najveća vrijednost iznosi 4,34  $\mu\text{m}$ .



**Slika 5.33 Vrijednosti debljine prevlake za vanjske površine horizontalno orijentiranih uzoraka**

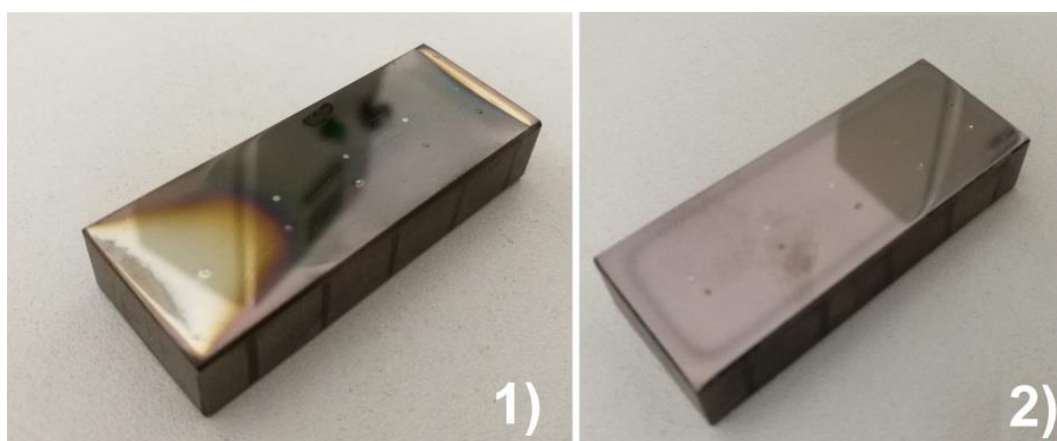
Na uzorku H4 je primijećena nešto niža vrijednost debljine prevlake uzduž cijele vanjske površine uzorka. Do navedne pojave je najvjerojatnije došlo zbog bliskog pozicioniranja uzorka vertikalno orijentiranim uzorcima, zbog čega je vjerojatno došlo do otežane prohodnosti plinova u tom dijelu. Na svim je uzorcima ipak zabilježena funkcionalna debljina prevlake, veća od iznosa 1  $\mu\text{m}$ .

Kod ukoso orijentiranog uzorka nisu primijećena značajna odstupanja debljine prevlake, kako na donjoj, tako i na gornjoj površini uzorka. U dijagramu na slici 5.19 je vidljivo kako je s donje strane uzorka prevlaka potupno nezadovoljavajuće debljine, dok je s gornje strane prevlaka očekivane debljine uzduž cijele površine uzorka. Vrijednosti debljine za gornju i donju površinu uzorka K se mogu vidjeti u tablici 5.7.

Tablica 5.7 Vrijednosti debljine prevlake za uzorak K

K			
$h_1$ [mm]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h_2$ [mm]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]
6,86	<b>0,00</b>	6,62	<b>2,52</b>
17,44	<b>0,26</b>	16,42	<b>2,05</b>
27,23	<b>0,31</b>	25,74	<b>2,45</b>
36,80	<b>0,36</b>	35,79	<b>2,53</b>
46,03	<b>0,16</b>	46,31	<b>2,67</b>

Na donjoj je strani uzorka K prevlaka izrazito tanka ili nepostojeća u nekim dijelovima zbog toga što je donja stranja uzorka potpuno zaklonjena od plinova postoljem, te plinovi potrebni za prevlačenje uzorka ne mogu doprijeti do te strane. Na slici 5.34 je prikazan uzorak K nakon prevlačenja gdje je već golim okom vidljiva kvaliteta prevlake na obje strane uzorka.



Slika 5.34 Donja (1) i gornja (2) strana uzorka K

### 5.7.3. Ovisnost prionjivosti prevlake o orijentaciji prevučene površine

Prilikom ispitivanja prionjivosti prevlaka pokušano je utvrditi, kao i prilikom ispitivanja debljine, postoje li značajna odstupanja u kvaliteti s obzirom na orijentaciju uzoraka, kao i utjecaj efekta šuplje katode. U tablicama 5.8 i 5.9 prikazane su vrijednosti kvalitete prionjivosti prevlake za vertikalno orijentirane uzorke prema VDI 3198 testu u razredima od HF1 (izvršna prionjivost) do HF6 (izrazito loša, nefunkcionalna prionjivost).

Tablica 5.8 Vrijednosti prionjivosti prevlake za uzorke V1 i V2

V1				V2			
h <sub>1</sub> [mm]	HF <sub>1</sub>	h <sub>2</sub> [mm]	HF <sub>2</sub>	h <sub>1</sub> [mm]	HF <sub>1</sub>	h <sub>2</sub> [mm]	HF <sub>2</sub>
4,85	X	4,94	2	5,64	X	5,13	1
14,73	1	15,36	2	15,11	X	15,03	2
24,57	1	25,21	2	25,41	1	24,42	3
34,64	1	34,97	1	34,94	1	35,24	2
45,45	1	44,57	1	44,43	1	43,86	2

Tablica 5.9 Vrijednosti prionjivosti prevlake za uzorke V3 i V4

V3				V4			
h <sub>1</sub> [mm]	HF <sub>1</sub>	h <sub>2</sub> [mm]	HF <sub>2</sub>	h <sub>1</sub> [mm]	HF <sub>1</sub>	h <sub>2</sub> [mm]	HF <sub>2</sub>
4,94	X	5,60	1	6,17	X	5,20	3
15,41	1	14,64	2	15,67	X	14,37	3
26,65	1	25,03	2	26,65	1	24,17	2
35,78	1	34,86	2	36,55	1	34,06	2
45,83	4	43,83	2	46,10	3	45,10	1

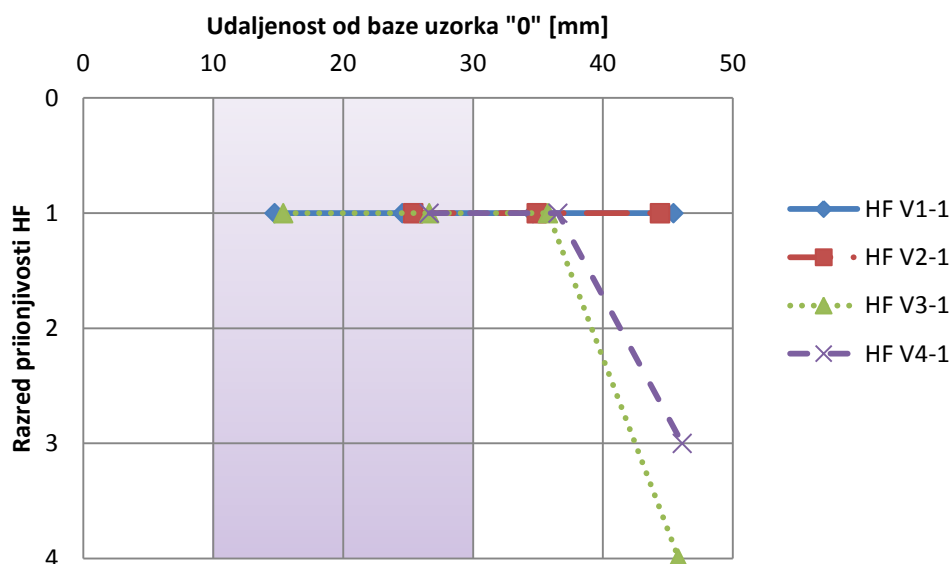
Znakom X označena su mjesta gdje je prevlaka pretanka ili nepostojeća, stoga ispitivanje prionjivosti nije moguće ili (ukoliko je prevlaka pretanka) ne daje relevantne rezultate.

Na primjer, na uzorku V1 su prilikom ispitivanja prionjivosti na udaljenosti 4,85 mm od baze uzorka uočene mikropukotine oko otiska, međutim prilikom ispitivanja debljine prevlake, zbog tehničkih ograničenja kalotesta nije moguće očitati debljinu prevlake na navedenom mjestu jer je prevlaka izrazito tanka i nevidljiva na svjetlosnom mikroskopu. Prema tome, prilikom ispitivanja prionjivosti je uzeto kako na navedenom mjestu nema prevlake, stoga i nije navedena kvaliteta prionjivosti prevlake.

Već prvim pogledom na tablice 5.8 i 5.9 je uočljivo kako su sve površine na kojima prevlaka postoji na vertikalno orijentiranim uzorcima zadovoljile kriterij funkcionalnosti po pitanju prionjivosti, budući da su svi razredi prionjivosti u rangi od HF1 do HF4, što se prema VDI 3198 testu smatra prihvatljivim.

Nadalje, vidljivo je kako su na unutarnjim površinama prevlake pretežito veće kvalitete nego na vanjskim površinama, međutim u pojedinim slučajevima dolazi do značajnog pada kvalitete pri vrhu uzorka, odnosno na većim udaljenostima od baze uzorka „0“. Predočimo li rezultate grafički, postaju još uočljiviji. Potrebno je napomenuti kako su linije na dijagramima dodane zbog lakšeg očitavanja te ne ukazuju ni na kakvu povezanost rezultata ispitivanja.

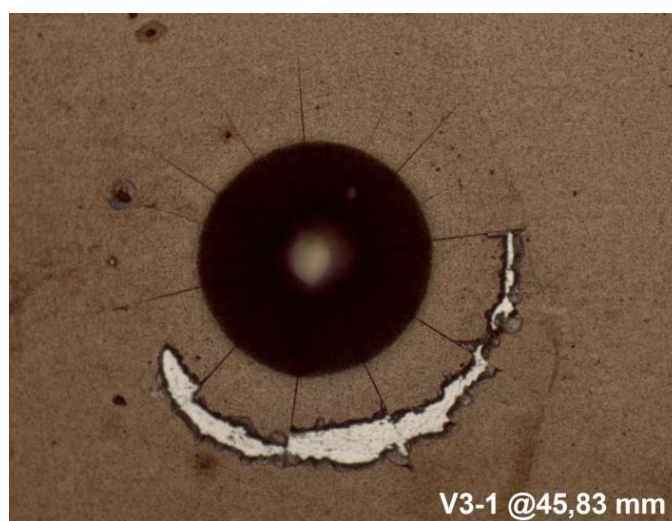
U dijagramu na slici 5.35 vidljivo je kako je prionjivost prevlaka na uzorcima V1 i V2 izvanredna te ne postoje veća odstupanja u kvaliteti prionjivosti duž cijele površine uzorka. Kod uzoraka V3 i V4 pak postoji iznenađan negativan skok u kvaliteti prionjivosti prevlake na udaljenostima od  $\sim 45$  mm od baze uzorka „0“. Također se može uočiti kako na udaljenostima manjim od  $\sim 15$  mm, izvan osjenčanog područja utjecaja efekta šuplje katode prevlaka nije postojeća.



**Slika 5.35 Vrijednosti prionjivosti prevlaka unutarnjih površina vertikalno orijentiranih uzoraka**

Pad kvalitete prevlake na uzorcima V3 i V4 je pojavljuje se zbog tzv. rubnog (*Edge*) efekta po gornjim rubovima uzoraka koji je detaljno opisan u [11]. Do pojave rubnog efekta dolazi zbog oštih rubova dijelova koji se prevlače te je u ovom slučaju po rubovima uzoraka vjerojatno došlo do pojave već spomenutog povećanja gustoće ionskih tokova koji potencijalno uzrokuju naslojavanje prevlake blizu rubova prevučenih dijelova. Prema tome, ostaje otvoreno pitanje je li na rubovima uzoraka došlo do pojave delaminacije i pada kvalitete prevlake ili su uočene „delaminacije“ zapravo popuštanje adhezivnosti između slojeva prevlaka, odnosno događa li

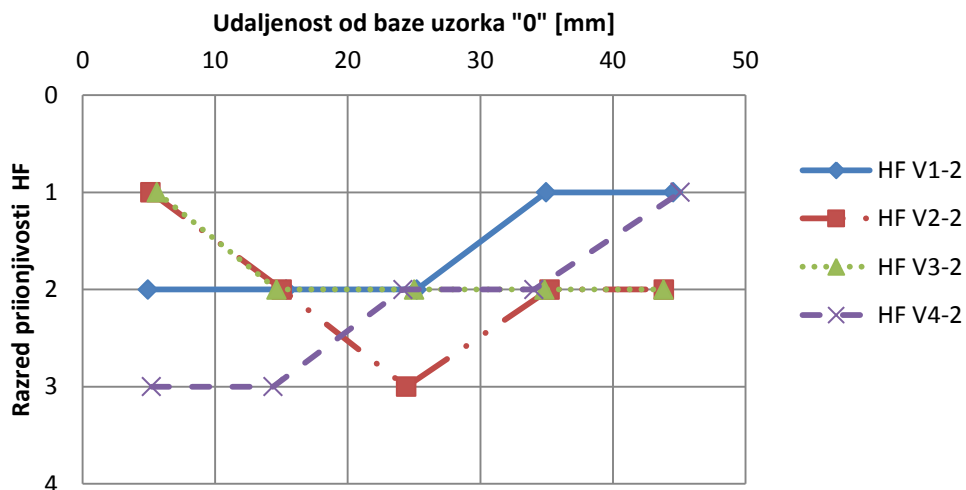
se tzv. raslojavanje prevlaka, s obzirom na to da je analiza debljine prevlaka ukazala na pojavu taloženja prevlake u slojevima u blizini rubova uzoraka kao što je prikazano na slikama 5.27 i 5.32. Jedan takav primjer prikazan je na slici 5.36. Na prvi pogled uočena je velika delaminacija u donjem dijelu fotografije otiska koja ukazuje na lošu prionjivost prevlake te je kvaliteta prionjivosti prevlake u ovom slučaju ocijenjena razredom HF3. Teško je, međutim, promatranjem na svjetlosnom mikroskopu utvrditi je li uočena delaminacija uistinu delaminacija ili je posrijedi raslojavanje prevlake zbog utiskivanja indentora u površinu. Kako bi se utvrdilo točnije o čemu se radi, preporučuje se provesti dodatna istraživanja.



**Slika 5.36** Otisak Rocwellovog tvrdomjera na uzorku V3 na udaljenosti 45,83 mm od baze uzorka "0"

Na isti način mogu se prikazati i vrijednosti za kvalitetu prionjivosti prevlake na vanjskim površinama vertikalno orijentiranih uzoraka. Kao što je vidljivo u dijagramu na slici 5.37, prevlake na vanjskim stranama se po pitanju prionjivosti ponašaju šaroliko. U dva slučaja (uzorci V2 i V4) primijećena je promjena uzduž površine za 2 razreda kvalitete, a u druga dva slučaja (uzorci V1 i V3) za jedan razred. Sve su vanjske površine ipak prihvatljive i tehnički upotrebljive.

Na isti način su prikazani rezultati za horizontalno orijentirane uzorke. U tablicama 5.8 i 5.9 su vidljive vrijednosti razreda kvalitete prevlaka dok su na slikama 5.38 i 5.39 rezultati ispitivanja prionjivosti prikazani grafički.



Slika 5.37 Vrijednosti prionjivosti prevlaka vanjskih površina vertikalno orijentiranih uzoraka

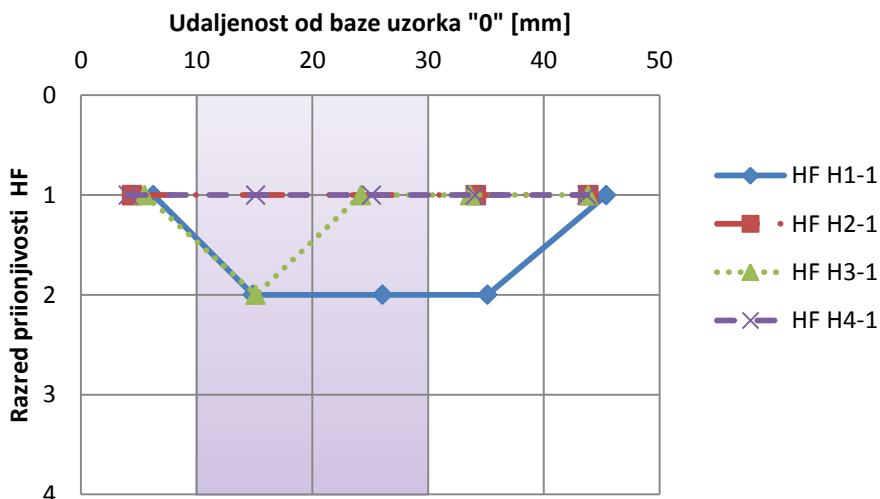
Tablica 5.10 Vrijednosti prionjivosti prevlake za uzorke V1 i V2

V1				V2			
$h_1$ [mm]	HF <sub>1</sub>	$h_2$ [mm]	HF <sub>2</sub>	$h_1$ [mm]	HF <sub>1</sub>	$h_2$ [mm]	HF <sub>2</sub>
4,85	X	4,94	2	5,64	X	5,13	1
14,73	1	15,36	2	15,11	X	15,03	2
24,57	1	25,21	2	25,41	1	24,42	3
34,64	1	34,97	1	34,94	1	35,24	2
45,45	1	44,57	1	44,43	1	43,86	2

Tablica 5.11 Vrijednosti prionjivosti prevlake za uzorke V3 i V4

V3				V4			
$h_1$ [mm]	HF <sub>1</sub>	$h_2$ [mm]	HF <sub>2</sub>	$h_1$ [mm]	HF <sub>1</sub>	$h_2$ [mm]	HF <sub>2</sub>
4,94	X	5,60	1	6,17	X	5,20	3
15,41	1	14,64	2	15,67	X	14,37	3
26,65	1	25,03	2	26,65	1	24,17	2
35,78	1	34,86	2	36,55	1	34,06	2
45,83	4	43,83	2	46,10	3	45,10	1



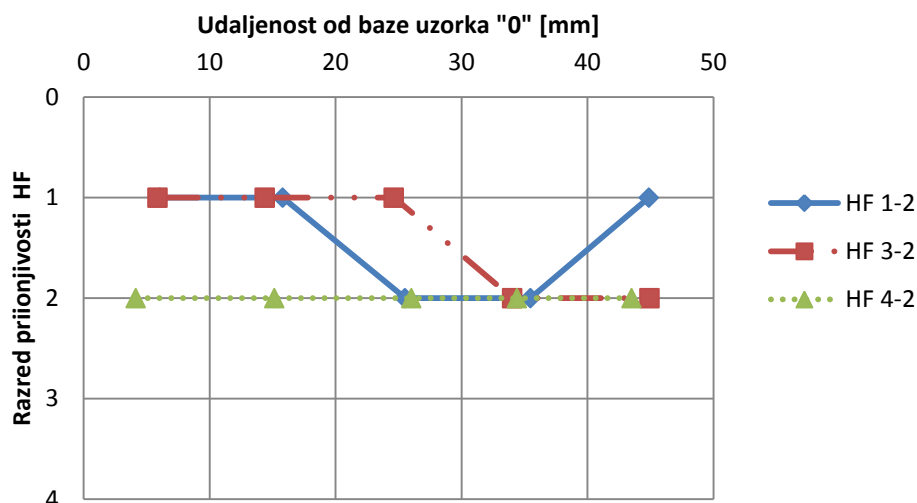


**Slika 5.38 Vrijednosti prionjivosti prevlaka unutarnjih površina horizontalno orijentiranih uzoraka**

U dijagramu na slici 5.38 je vidljivo kako se kod horizontalno orijentiranih uzoraka vrijednosti za prionjivost prevlake na unutarnjim površinama kreću ujednačeno. U podacima nema značajnih odstupanja te je prionjivost kod nekih uzoraka nešto lošija u osjenčanom području koje je zahvaćenom crnim slojem, što je očekivano. Sve su prevlake ipak ocijenjene razredom prionjivosti HF1 do HF2 što ukazuje na vrlo dobru kvalitetu uzduž svih unutarnjih površina horizontalno orijentiranih uzoraka. Također je važno napomenuti kako na unutarnjim površinama horizontalno orijentiranih uzoraka nije primijećen pad kvalitete prionjivosti uslijed djelovanja rubnog efekta.

Isto se može reći i za vanjske površine. U dijagramu na slici 5.39 jasno je vidljivo kako je prionjivost također generalno vrlo dobra uzduž svih vanjskih površina te se kvaliteta svih prevlaka kreće pretežito u razredu kvalitete HF1 ili HF2. Suprotno vertikalno orijentiranim uzorcima, na horizontalnima nisu uočene delaminacije na unutarnjoj ni vanjskoj površinama uzoraka, međutim u prethodnom je poglavlju vidljivo kako je i kod horizontalno orijentiranih uzoraka došlo do naslojavanja prevlaka.

Ovaj primjer sugerira kako je prionjivost prema osnovnom materijalu, kao i međuslojna prionjivost bolja kod horizontalne orijentacije, međutim ta tvrdnja svakako otvorena za daljnja ispitivanja na većem broju uzoraka.



**Slika 5.39** Vrijednosti prionjivosti prevlaka vanjskih površina horizontalno orijentiranih uzoraka

Jednako tako, vidljivo je kako efekt šuplje katode nema značajan utjecaj na prionjivost prevlaka, budući kako su prevlake u području djelovanja navedenog efekta visokog razreda kvalitete, te eventualno lošije kvalitete u rubnim dijelovima uzoraka zbog djelovanja efekta.

Naposljetku, podaci o prionjivosti prevlake na uzorku K prikazani su tablicom 5.10.

**Tablica 5.12** Vrijednosti prionjivosti prevlake za uzorak K

K			
$h_1$ [mm]	HF <sub>1</sub>	$h_2$ [mm]	HF <sub>2</sub>
6,27	<b>X</b>	6,86	<b>2</b>
15,84	<b>1</b>	15,98	<b>2</b>
25,23	<b>1</b>	25,83	<b>2</b>
35,52	<b>1</b>	35,87	<b>2</b>
44,91	<b>1</b>	45,14	<b>2</b>

Već iz tablice je vidljivo kako uzorak K posjeduje visoku razinu prionjivosti prevlake na obje strane. Na donjoj strani je svaka vrijednost prevlake, ukoliko je prevlaka postojeća, kvalitete HF1, što sugerira izvrsnu kvalitetu prevlake.

Međutim, kao što je prikazano dijagramom na slici 5.18, debljina prevlake je u svim dijelovima donje površine uzorka K ispod razine od 1  $\mu\text{m}$ , odnosno ne zadovoljava osnovnu funkciju. Tako tanka prevlaka daje kvalitetan rezultat za prionjivost, međutim nije moguće pretpostaviti kvalitetu prionjivosti prevlake koja bi posjedovala funkcionalnu debljinu, stoga nam visoka vrijednost za prionjivost prevlake u ovom slučaju ne daje vjerodostojan rezultat.

Na gornjoj strani uzorka možemo pretpostaviti vjerodostojan rezultat, budući da su sve vrijednosti za debljinu prevlake iznad iznosa od 2  $\mu\text{m}$ .

## 6. ZAKLJUČAK

U istraživanju novih mogućnosti primjene tehnologija plazmatski potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) provedeni su pokusi prevlačenja s različitim orijentacijama prevučene površine prema nastrujavanju prekursora te prevlačenjem provrta. Pri tome je ispitivana prionjivost i debljina TiN/TiCN prevlaka i pojava efekta šuplje katode u provrtu. Na temelju provedenih ispitivanja zaključuje se sljedeće:

- PACVD duplex postupkom su na uzorke od alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5-3 nanesene prevlake sastavljene od TiN/TiCN. Na svim prevučenim površinama je zabilježena zadovoljavajuća prionjivost.
- PACVD postupkom prevlačenja je moguće prevlačiti provrte TiN/TiCN prevlakama u raznim konfiguracijama, primarno horizontalnoj i vertikalnoj orijentaciji s obzirom na podlogu komore uređaja
- Horizontalna ili vertikalna orijentacija dijelova koje prevlačimo nema značajan utjecaj na kvalitetu PACVD prevlaka.
- Pri određenim parametrima prevlačenja je u provrtima i drugim zatvorenim uskim područjima moguća pojava efekta šuplje katode, koji ima negativan utjecaj na svojstva PACVD prevlaka.
- Zbog utjecaja efekta šuplje katode, na svim je uzorcima na unutarnjim površinama zabilježena nezadovoljavajuća debljina u segmentu površine zahvaćene navedenim efektom. Nije primijećen značajan utjecaj istog efekta na prionjivost.
- Izvan područja utjecaja efekta šuplje katode na svim je uzorcima zabilježena zadovoljavajuća debljina prevlake. Ta područja variraju udaljenostima od 10 do 20 milimetara od baznih površina uzoraka. U navedenim je područjima, međutim, primijećena značajno veća debljina prevlake od planirane, pogotovo u blizini rubova, odnosno baza uzoraka. Do navedene pojave dolazi zbog naslojavanja prevlake koje je posljedica veće gustoće ionskih tokova.
- Na svim je vanjskim površinama zabilježena zadovoljavajuća debljina i prionjivost prevlaka.

Iz navedenog se može zaključiti kako je PACVD postupkom prevlačenja moguće prevlačiti provrte na strojnim dijelovima do određene granične dubine. Ta je granica najvećim dijelom određena parametrima prevlačenja i dimenzijama provrta. Neki od dodatnih utjecaja na kvalitetu prevlake su vrsta prevlake i kemijski sastav osnovnog materijala.

U nastavku istraživanja koji bi donio nove znanstvene i stručne spoznaje preporučuje se obratiti pozornost na:

- Rubni efekt koji se pojavljuje na oštrim rubovima prilikom prevlačenja te vjerojatno dovodi do veće vrijednosti debljine prevlake u rubnim područjima.
- Naslojavanje prevlake. Istražiti ima li naslojavanje prevlake utjecaja na prionjivost prevlaka te je li naslojavanje prevlaka poželjna ili nepoželjna pojava i istražiti kvalitetu prionjivosti između višestrukih slojeva iste prevlake.
- Detaljno istraživanje utjecaja efekta šuplje katode. Pronaći optimalan omjer dimenzija provrta i parametara prevlačenja.
- Istražiti utjecaj tlaka procesa na prevlačenje provrta i pronaći međusobnu ovisnost između vrijednosti tlaka i dimenzija provrta.

## LITERATURA

- [1] Martin P.M.: *Handbook of deposition technologies*, Elsevier Inc., 2010.
- [2] Eskildsen S.S., Mathiasen C., Foss M.: *Plasma CVD: Process capabilities and economic aspects*, Surface and Coatings Technology p.p. 116–119, 1999.
- [3] T. auf dem Brinke, J. Crummenauer, R. Hans, W. Oppel: *Plasma-Assisted Surface Treatment*, sv corporate media GmbH, München, Njemačka, 2006.
- [4] Xiuhua F., Lin L., Gibson D., Waddell E., Wingo L.: *Modelling and optimization of film thickness variation for plasma enhanced chemical vapour deposition processes*; Chinese Optics Letters, 2013.
- [5] Gojić, M.: *Površinska obradba materijala*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2010.
- [6] Nelson N., Rakowski R.T., Franks J., Woolliams P., Weaver P., Jones B.J.: *The effect of substrate geometry and surface orientation on the film structure of DLC deposited using PECVD*, Surface & Coatings Technology 254 p.p. 73–78, 2014.
- [7] Stoiber M., Wagner J., Mittererb C., Gammer K., H. Hutterc, Lugmaird C., Kullmerd R.: *Plasma-assisted pre-treatment for PACVD TiN coatings on tool steel*, Surface and Coatings Technology 174-175, 2003.
- [8] Matijević B., Stupnišek M.: *Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala*; Zbornik radova znanstveno stručnog skupa s međunarodnim učešćem, Zagreb, 2000.
- [9] Jarms C., Stock H.-R., Berndt H., Bartsch K., Leonhardt A., Arnold B.: *Influence of the PACVD process parameters on the properties of titanium carbide thin films*, Surface and Coatings Technology 98, p.p. 1547-1552, 1998.
- [10] Badischa E., Stoibera M., Fontalvoa G.A., Mittererb C.: *Low-friction PACVD TiN coatings: influence of Cl-content and testing conditions on the tribological properties*, Surface and Coatings Technology 174–175, p.p. 450–454, 2003.
- [11] Axinte M., Nejneru C., Perju M.C., Cimpoeșu N., Hopulele I.: *Research on hollow cathode effect and edge effect avoidance in plasma nitriding treatment*, Tehničko sveučilište “Gheorghe Asachi”, Iași, Rumunjska, 2011.

- [12] Micropuls®-Plasma nitriding katalog, Rübig
- [13] Mitterer C., Holler F., Lugmair C., Nöbauer R., Kullmer R., Teichert C.: *Optimization of plasma-assisted chemical vapour deposition hard coatings for their application in aluminium die-casting*, Surface and Coatings Technology 142-144, p.p. 1005-1011, 2001.
- [14] Leskovšek V., Podgornik B., Jenko M.: *A PACVD duplex coating for hot-forging applications*, Wear, An International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear vol. 266, p.p. 453–460, 2009.
- [15] Bernal A.: *Investigation on nitriding with emphasis in plasma nitriding process, current technology and equipment*, Materials processing royal institute of technology – KTH, Stockholm, Švedska, 2006.
- [16] Kelin K.: *Završni rad – Utjecaj šaržiranja dijelova na prionjivost i debljinu PACVD prevlaka*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [17] Korisničke upute kalotestera, TRIBOtechnik
- [18] Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N.: *The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds*, Journal of Materials Processing Technology, 143–144, p.p. 481. – 485., 2003.

## **PRILOG**

### **I. CD-R disk**

**Prilog P.1** Vrijednosti debljine prevlaka na unutarnjim površinama vertikalno orijentiranih uzoraka s izraženim vrijednostima  $x$  i  $y$ .

**Prilog P.2** Vrijednosti debljine prevlaka na vanjskim površinama vertikalno orijentiranih uzoraka s izraženim vrijednostima  $x$  i  $y$ .

**Prilog P.3** Vrijednosti debljine prevlaka na unutarnjim površinama horizontalno orijentiranih uzoraka s izraženim vrijednostima  $x$  i  $y$ .

**Prilog P.4** Vrijednosti debljine prevlaka na vanjskim površinama horizontalno orijentiranih uzoraka s izraženim vrijednostima  $x$  i  $y$ .

**Prilog P.5** Vrijednosti debljine prevlaka na površinama uzorka  $K$  s izraženim vrijednostima  $x$  i  $y$ .

**Prilog P.6** Tragovi trošenja ispitivanja debljine TiN/TiCN prevlaka na čeliku X38CrMoV5-3 kalotestom.

**Prilog P.7** Tragovi HRC otisaka ispitivanja prionjivosti TiN/TiCN prevlaka na čeliku X38CrMoV5-3 VDI 3198 testom



**Prilog P.1 Vrijednosti debljine prevlaka na unutarnjim površinama vertikalno orijentiranih uzoraka s izraženim vrijednostima  $x$  i  $y$**

<b>V1</b>			
$h_1$ [mm]	$x_l$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_l$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]
3,63	0,00	0,00	<b>0,00</b>
12,58	12,00	700,00	<b>0,34</b>
23,05	13,30	653,30	<b>0,35</b>
37,28	101,30	710,70	<b>2,88</b>
46,38	259,30	534,70	<b>5,55</b>
<b>V2</b>			
$h_1$ [mm]	$x_l$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_l$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]
5,41	0,00	0,00	<b>0,00</b>
15,30	0,00	0,00	<b>0,00</b>
25,44	14,00	750,70	<b>0,42</b>
34,83	24,00	744,70	<b>0,71</b>
44,75	82,70	672,70	<b>2,23</b>
<b>V3</b>			
$h_1$ [mm]	$x_l$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_l$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]
2,24	0,00	0,00	<b>0,00</b>
12,60	29,30	490,70	<b>0,58</b>
25,55	15,30	653,30	<b>0,40</b>
37,90	250,70	406,00	<b>4,07</b>
46,93	180,00	604,00	<b>4,35</b>
<b>V4</b>			
$h_1$ [mm]	$x_l$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_l$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]
3,21	0,00	0,00	<b>0,00</b>
15,67	0,00	0,00	<b>0,00</b>
27,15	25,30	623,30	<b>0,63</b>
36,88	104,00	714,00	<b>2,97</b>
45,12	208,00	602,00	<b>5,01</b>

**Prilog P.2 Vrijednosti debljine prevlaka na vanjskim površinama vertikalno orijentiranih uzoraka s izraženim vrijednostima  $x$  i  $y$**

<b>V1</b>			
$h_2$ [mm]	$x_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]
4,76	106,00	604,00	<b>2,56</b>
14,73	110,00	615,30	<b>2,71</b>
24,57	102,00	625,30	<b>2,55</b>
34,64	84,70	694,00	<b>2,35</b>
45,45	112,00	570,70	<b>2,56</b>
<b>V2</b>			
$h_2$ [mm]	$x_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]
4,80	74,70	623,30	<b>1,86</b>
14,96	110,00	625,30	<b>2,75</b>
24,34	88,00	780,00	<b>2,75</b>
33,96	92,70	711,30	<b>2,64</b>
44,32	102,00	651,30	<b>2,66</b>
<b>V3</b>			
$h_2$ [mm]	$x_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]
3,55	166,70	498,00	<b>3,32</b>
13,81	227,30	445,30	<b>4,05</b>
23,27	141,30	613,30	<b>3,47</b>
33,60	129,30	566,70	<b>2,93</b>
43,58	104,00	690,00	<b>2,87</b>
<b>V4</b>			
$h_2$ [mm]	$x_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_2$ [ $\mu\text{m}$ ]
5,64	109,30	602,00	<b>2,63</b>
15,34	94,00	652,70	<b>2,45</b>
25,00	100,00	625,30	<b>2,50</b>
35,58	84,70	707,30	<b>2,40</b>
44,84	124,00	500,00	<b>2,48</b>

**Prilog P.3 Vrijednosti debljine prevlaka na unutarnjim površinama horizontalno orijentiranih uzoraka s izraženim vrijednostima  $x$  i  $y$**

<b>H1</b>			
$h_1$ [mm]	$x_I$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_I$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]
4,75	65,30	554,70	<b>1,45</b>
15,88	13,30	728,70	<b>0,39</b>
25,05	24,70	589,30	<b>0,58</b>
35,88	80,00	564,00	<b>1,80</b>
45,36	222,70	484,70	<b>4,32</b>
<b>H2</b>			
$h_1$ [mm]	$x_I$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_I$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]
4,21	40,70	668,70	<b>1,09</b>
14,11	0,00	0,00	<b>0,00</b>
23,11	0,00	0,00	<b>0,00</b>
39,44	82,00	478,70	<b>1,57</b>
43,91	77,30	804,00	<b>2,49</b>
<b>H3</b>			
$h_1$ [mm]	$x_I$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_I$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]
4,20	62,00	536,00	<b>1,33</b>
13,66	26,00	566,70	<b>0,59</b>
24,00	26,00	414,70	<b>0,43</b>
33,30	74,70	487,30	<b>1,46</b>
42,70	228,70	646,70	<b>5,92</b>
<b>H4</b>			
$h_1$ [mm]	$x_I$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_I$ [ $\mu\text{m}$ ]	$E_1$ [ $\mu\text{m}$ ]
3,26	120,00	525,30	<b>2,52</b>
14,51	12,00	623,30	<b>0,30</b>
24,04	16,70	559,30	<b>0,37</b>
33,30	60,70	560,70	<b>1,36</b>
42,70	182,00	584,70	<b>4,26</b>


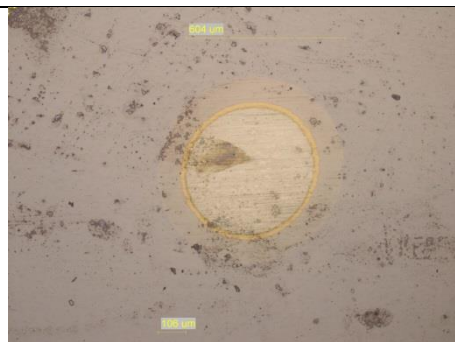
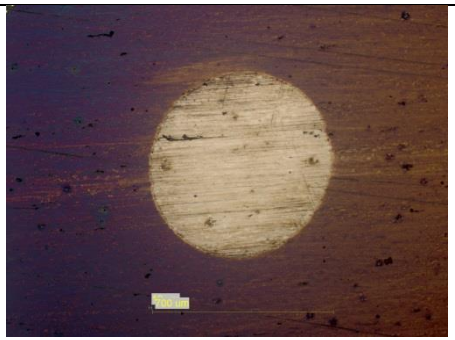
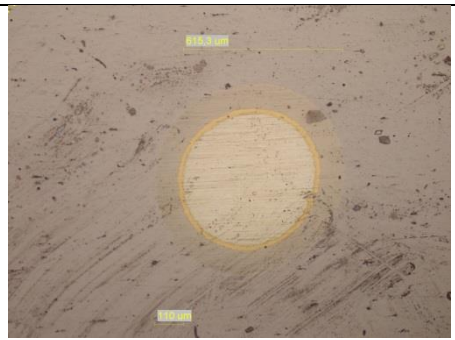

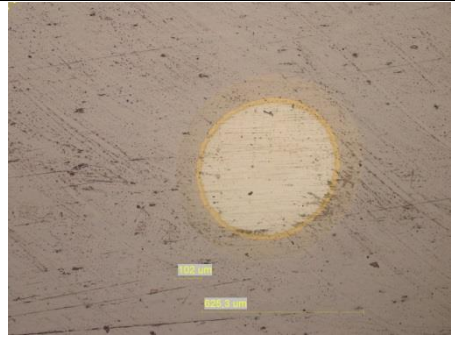
**Prilog P.4 Vrijednosti debljine prevlaka na vanjskim površinama horizontalno orijentiranih uzoraka s izraženim vrijednostima  $x$  i  $y$**

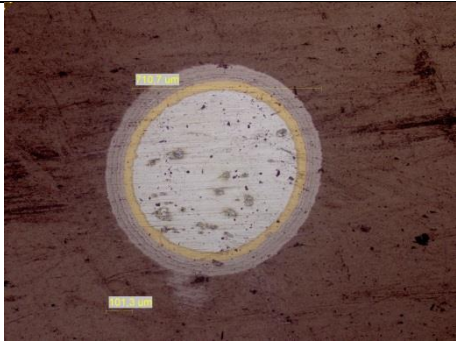
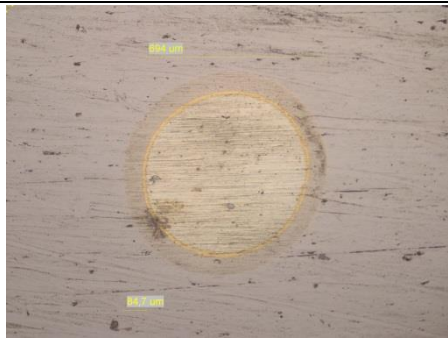
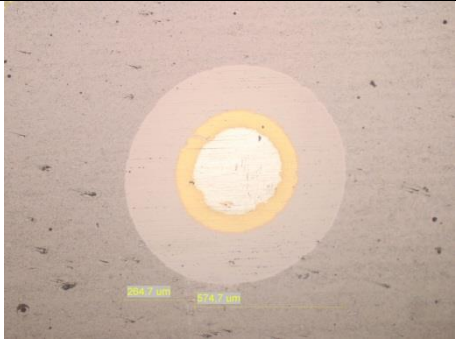
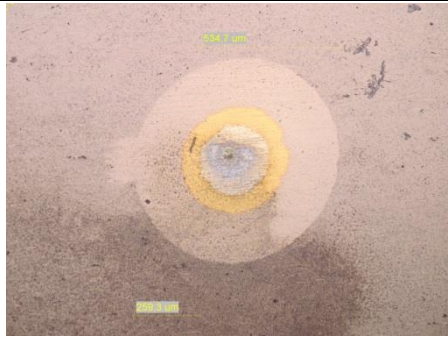



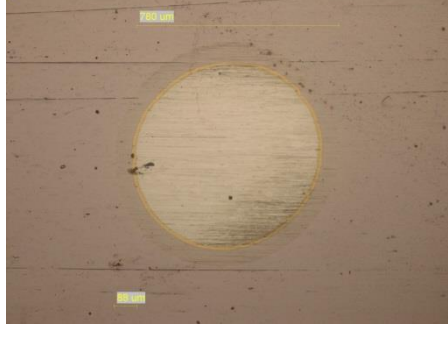
<b>H1</b>			
$h_2$ [mm]	$x_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	<b><math>E_2</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
7,27	166,70	504,00	<b>3,36</b>
16,40	147,30	558,70	<b>3,29</b>
26,33	134,70	436,00	<b>2,35</b>
36,51	151,30	530,70	<b>3,21</b>
45,47	213,30	478,70	<b>4,08</b>
<b>H3</b>			
$h_2$ [mm]	$x_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	<b><math>E_2</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
7,40	216,70	441,30	<b>3,83</b>
16,38	165,30	562,00	<b>3,72</b>
26,11	156,00	574,00	<b>3,58</b>
35,73	196,70	450,00	<b>3,54</b>
45,97	233,30	465,30	<b>4,34</b>
<b>H4</b>			
$h_2$ [mm]	$x_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	<b><math>E_2</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
6,60	113,30	591,30	<b>2,68</b>
16,41	80,00	689,30	<b>2,21</b>
27,56	85,30	674,00	<b>2,30</b>
35,25	92,70	662,00	<b>2,45</b>
44,32	98,70	652,70	<b>2,58</b>

**Prilog P.5 Vrijednosti debljine prevlaka na površinama uzorka K s izraženim vrijednostima  $x$  i  $y$**

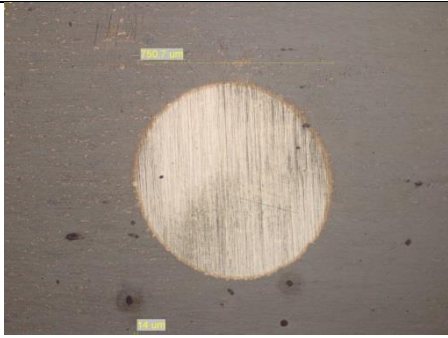
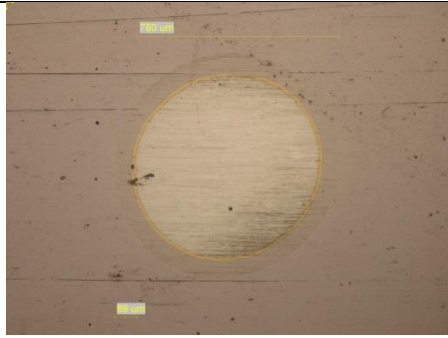
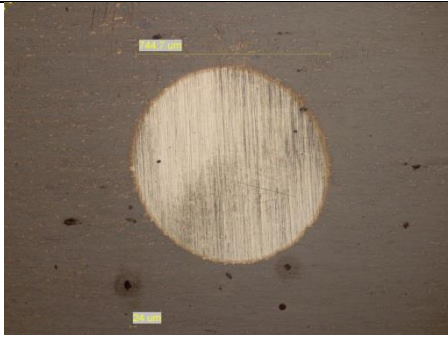
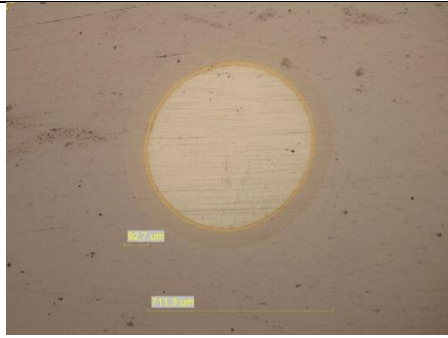
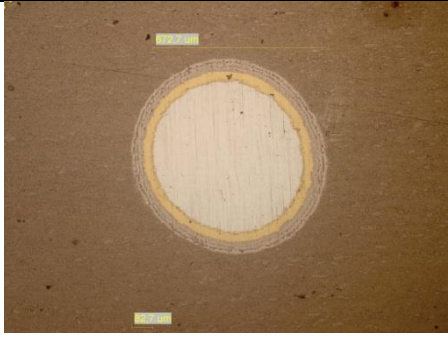
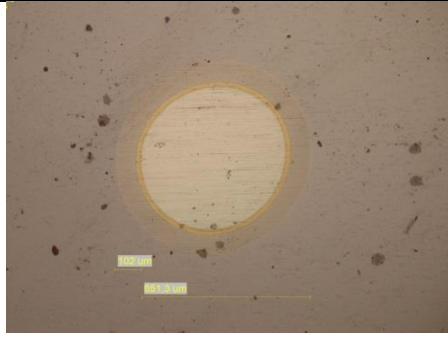

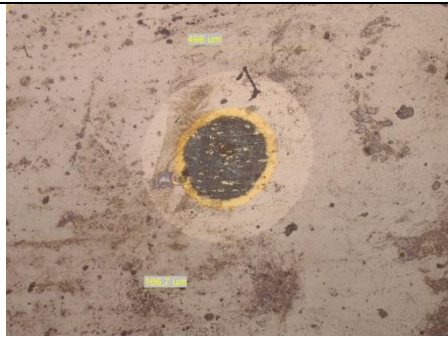
<b>K</b>			
$h_1$ [mm]	$x_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	<b><math>E_1</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
6,86	7,30	562,70	<b>0,00</b>
17,44	13,30	684,70	<b>0,26</b>
27,23	12,00	640,70	<b>0,31</b>
36,80	9,30	706,00	<b>0,36</b>
46,03	0,00	0,00	<b>0,16</b>
<b>K</b>			
$h_2$ [mm]	$x_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$y_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	<b><math>E_2</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
6,62	120,00	524,00	<b>2,52</b>
16,42	83,30	616,70	<b>2,05</b>
25,74	110,70	553,30	<b>2,45</b>
35,79	125,30	504,70	<b>2,53</b>
46,31	154,70	432,00	<b>2,67</b>

**Prilog P.6 Tragovi trošenja ispitivanja debljine TiN/TiCN prevlaka na čeliku X38CrMoV5-3 kalotestom**

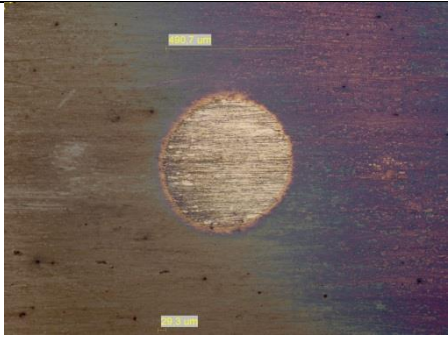
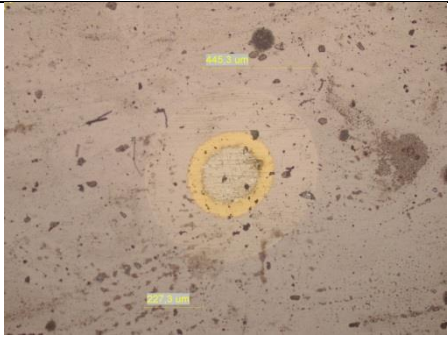
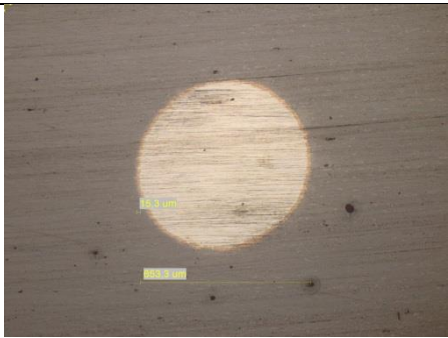
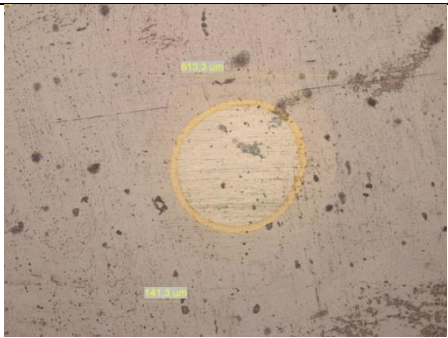
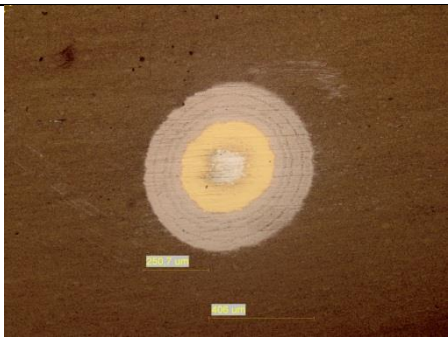
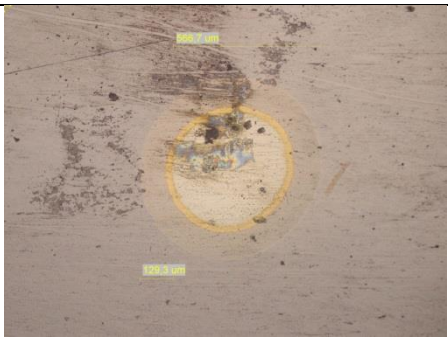
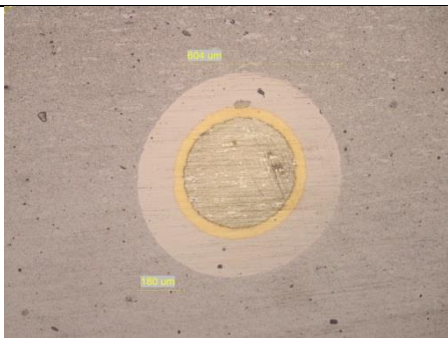
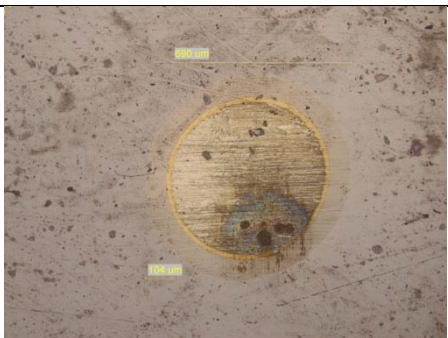
Laboratorij za toplinsku obradu UNIZG FSB		Kalotester Brzina vrtnje – 500 okr/min Vrijeme trajanja postupka - 50 s Promjer kuglice – 25 mm	
Uzorak V1			
h <sub>1</sub> [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	h <sub>2</sub> [mm]
3,63			4,76
12,58			14,73
23,05			24,57


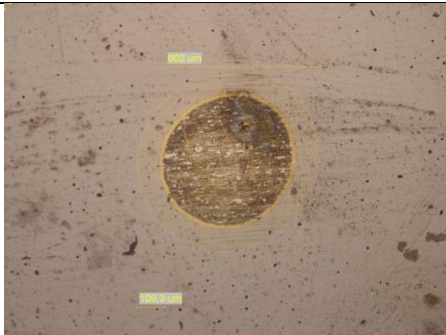

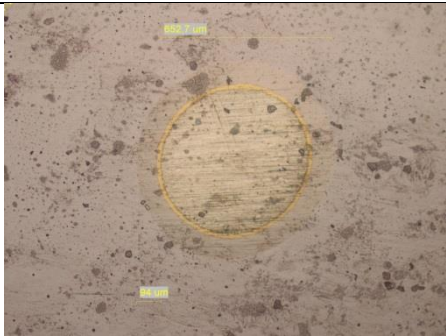

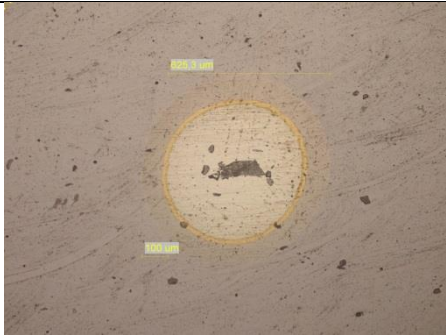
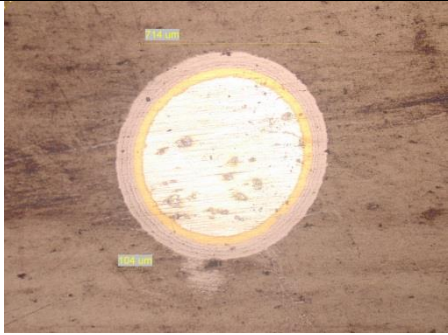
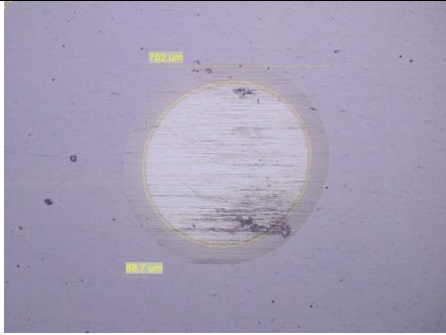
37,28			34,64
46,38			45,45
<b>Uzorak V2</b>			
<b>h<sub>1</sub> [mm]</b>	<b>Unutarnja površina</b>	<b>Vanjska površina</b>	<b>h<sub>2</sub> [mm]</b>
5,41			4,80
15,30			14,96

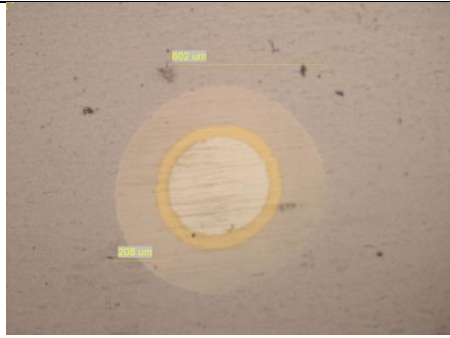
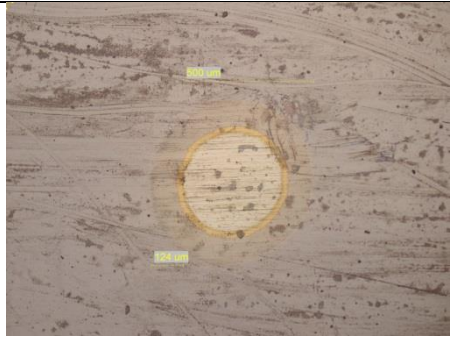
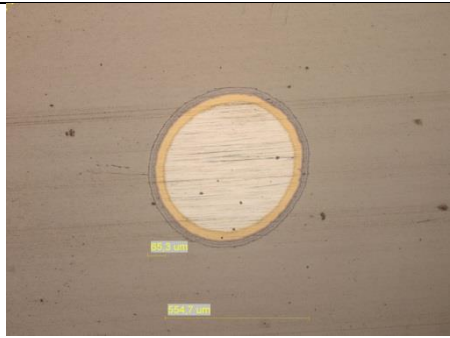
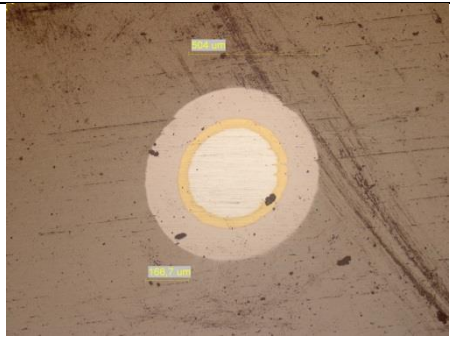
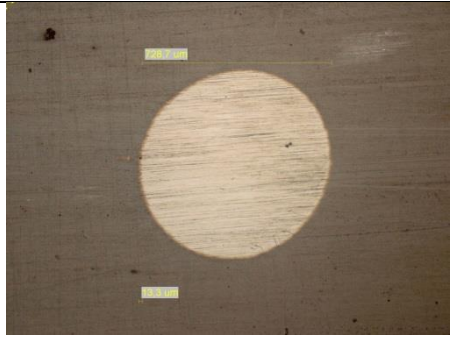
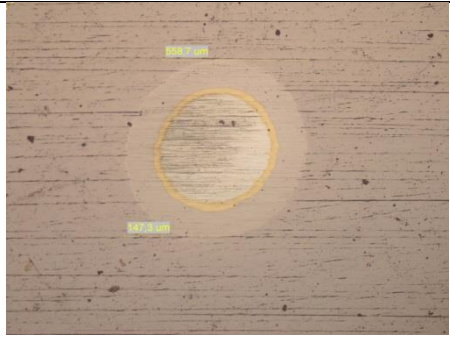
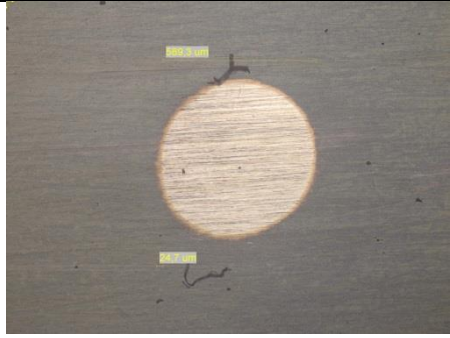



25,44			24,34
34,83			33,96
44,75			44,32
<b>Uzorak V3</b>			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
2,24			2,24


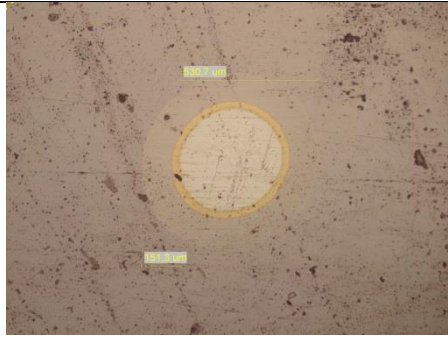
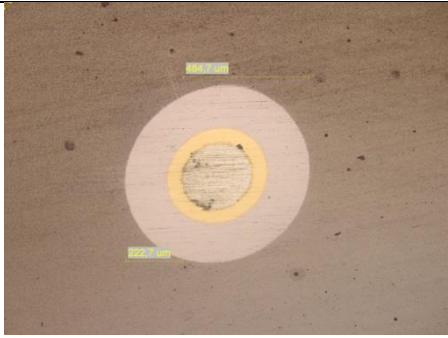
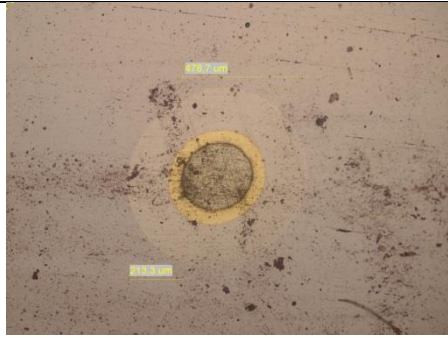
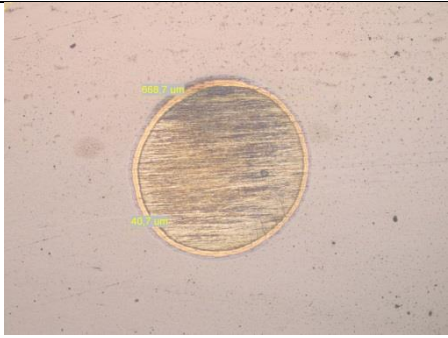



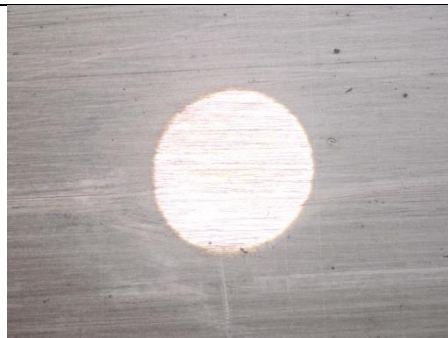
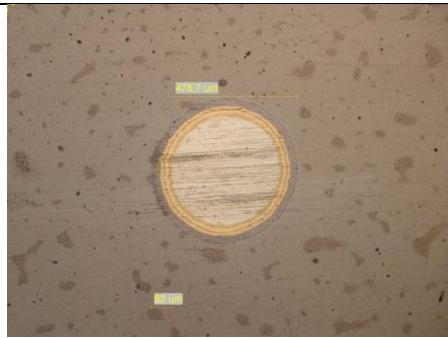
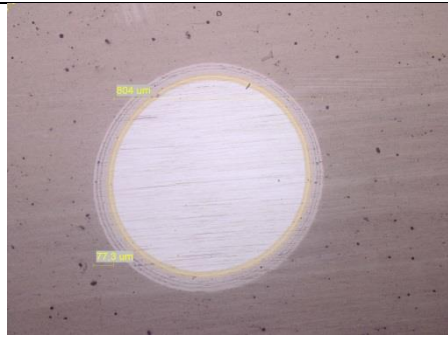
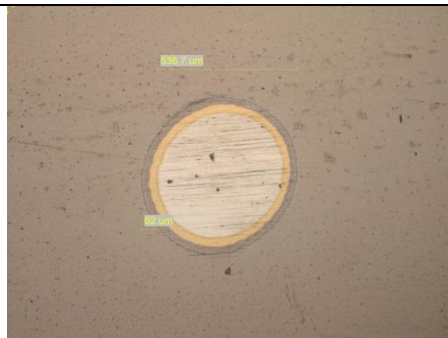
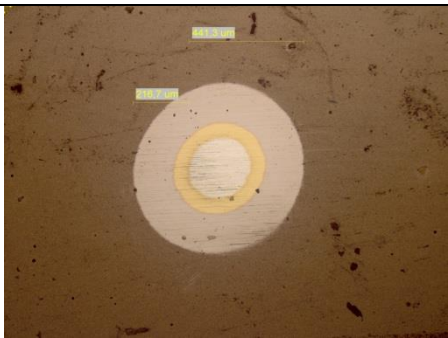
12,60			12,60
25,55			25,55
37,90			37,90
46,93			46,93

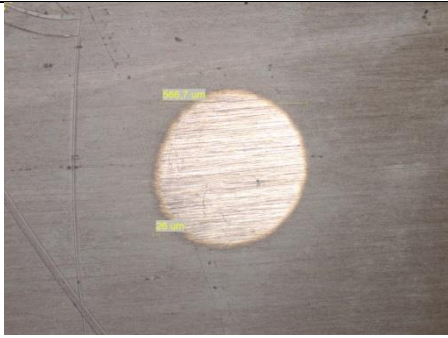
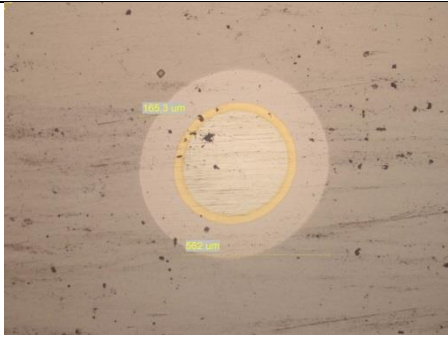
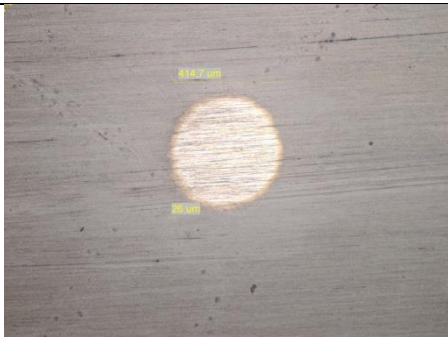
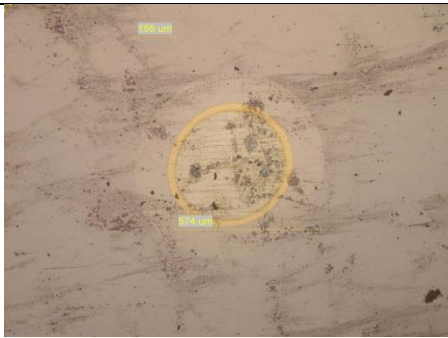
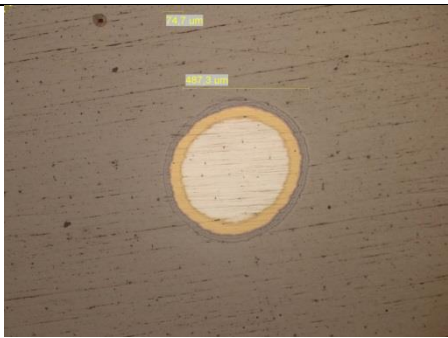
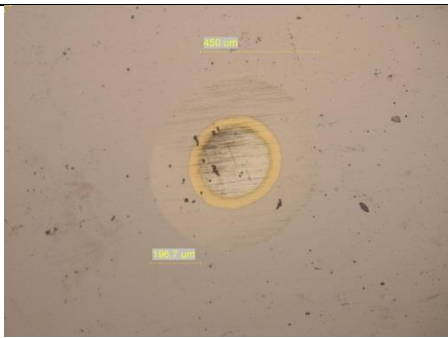
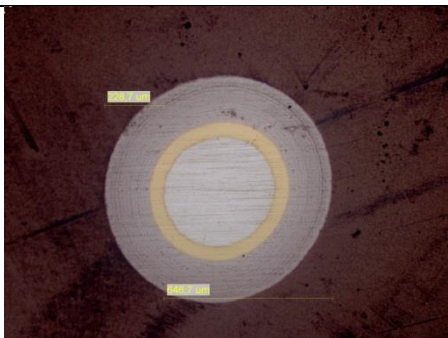
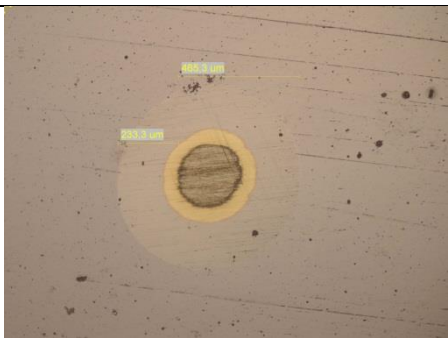
Uzorak V4			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
3,21			5,64
15,67			15,34
27,15			25,00
36,88			35,58

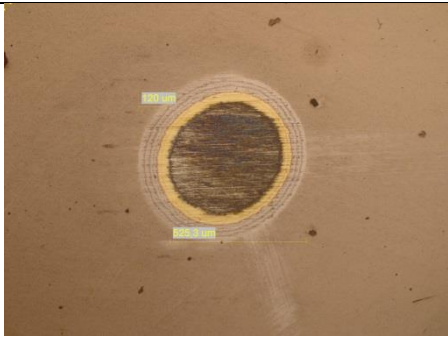
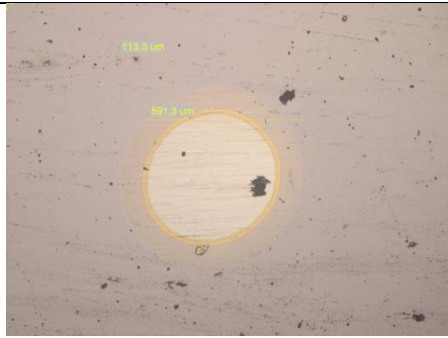
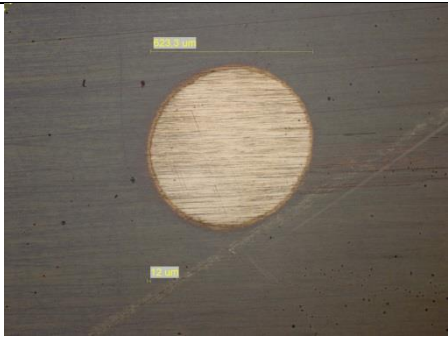
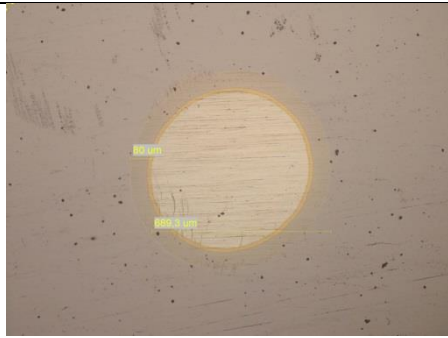
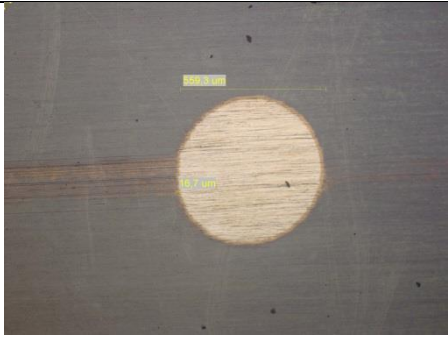
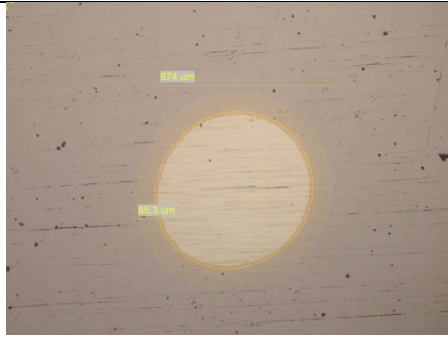
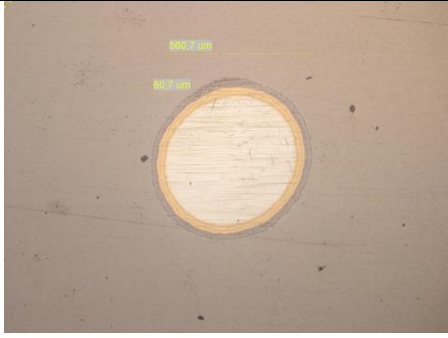

45,12			44,84
<b>Uzorak H1</b>			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
4,75			7,27
15,88			16,40
25,05			26,33



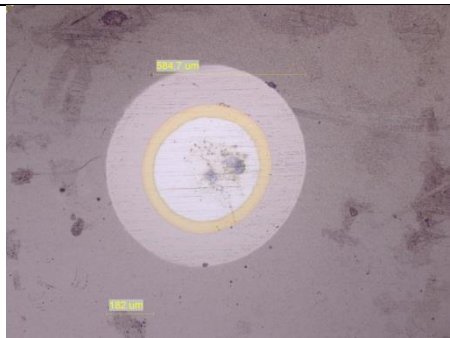
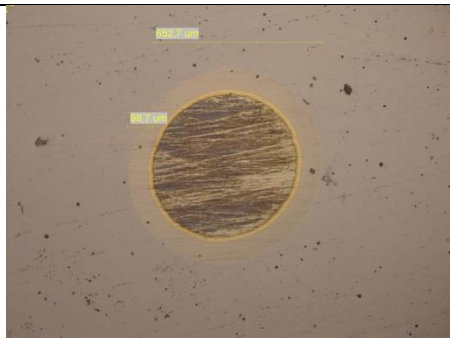
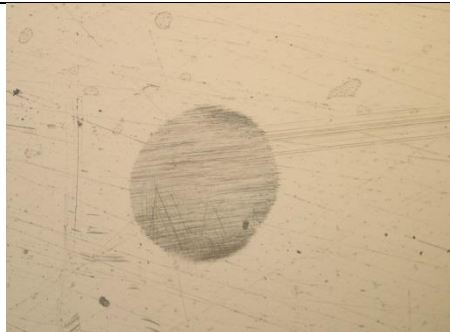
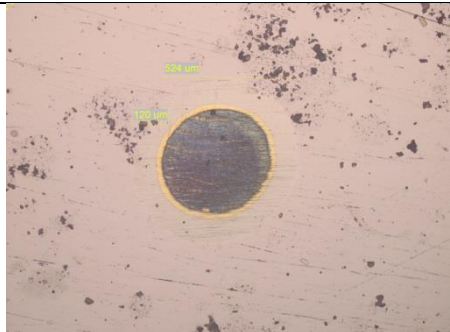
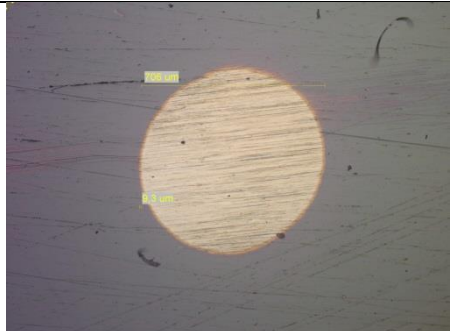
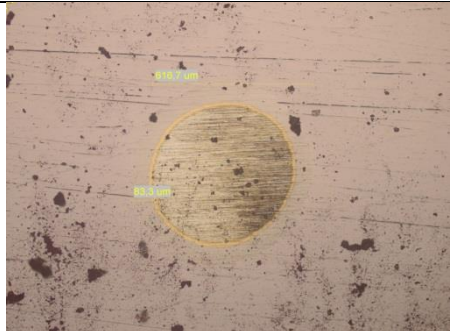


35,88			36,51
45,36			45,47
<b>Uzorak H2</b>			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
4,21			
14,11			

23,11			
39,44			
43,91			
Uzorak <b>H3</b>			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
4,20			7,40


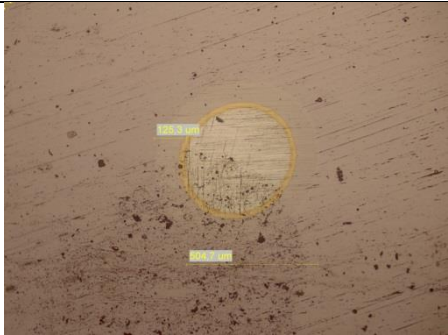
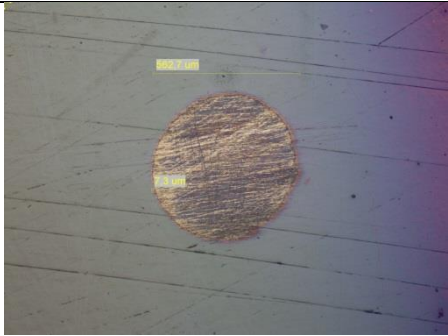
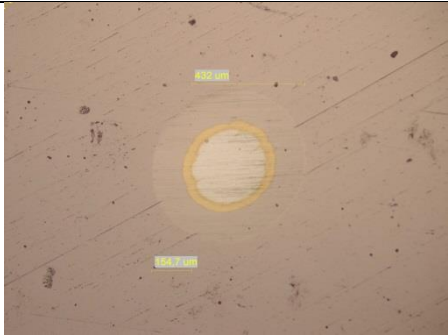
13,66			16,38
24,00			26,11
33,30			35,73
42,70			45,97

Uzorak H4			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
3,26			6,60
14,51			16,41
24,04			27,56
33,30			35,25


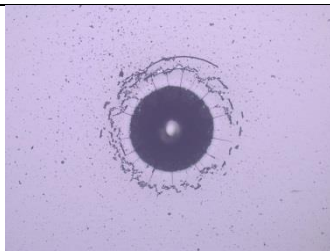
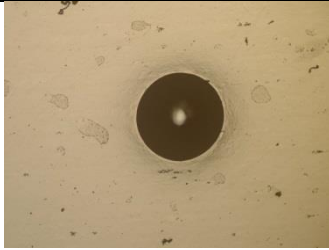
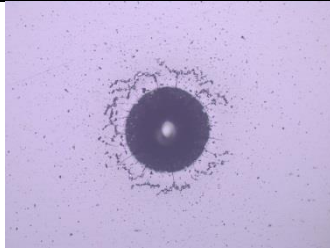
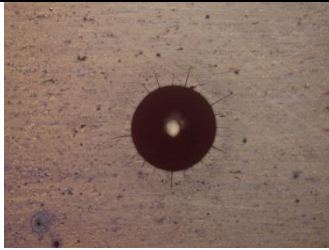
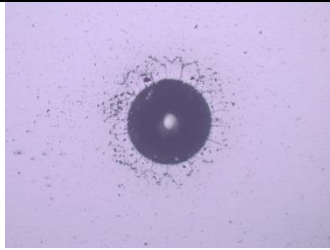
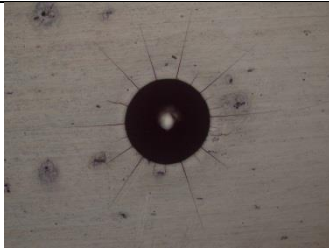
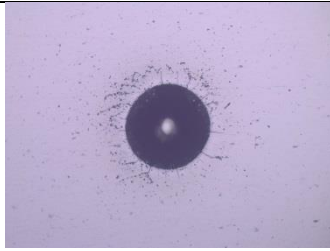
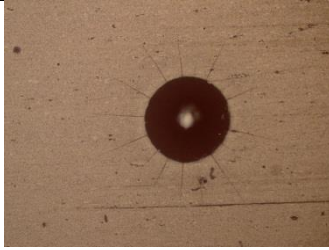
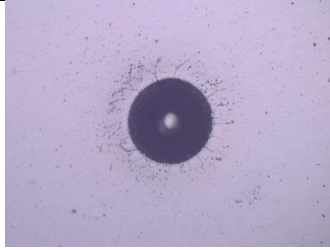


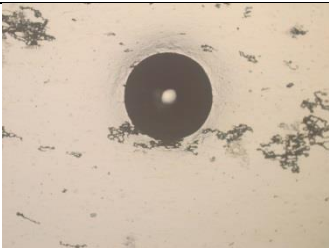
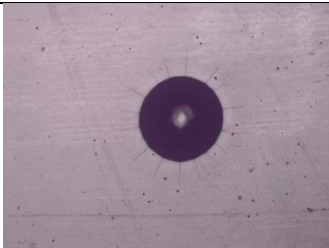
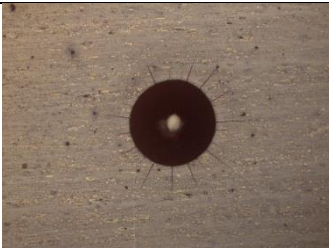
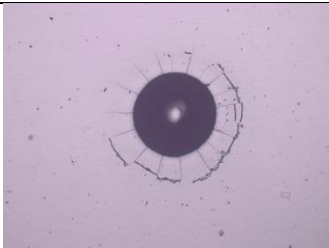
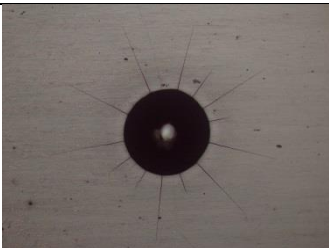


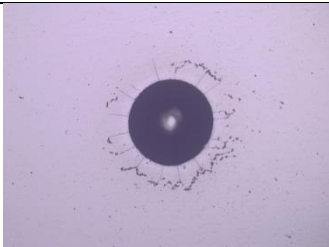

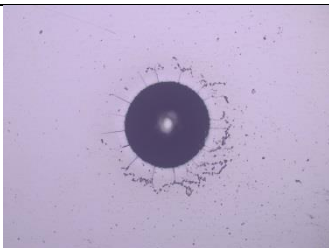
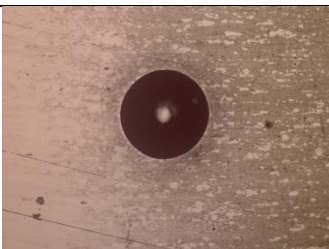
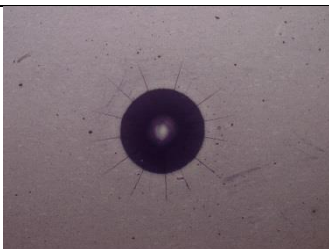
42,70			44,32
<b>Uzorak K</b>			
$h_1$ [mm]	Donja površina	Gornja površina	$h_2$ [mm]
6,86			6,62
17,44			16,42
27,23			25,74

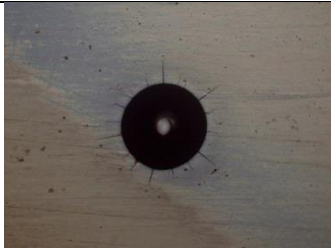
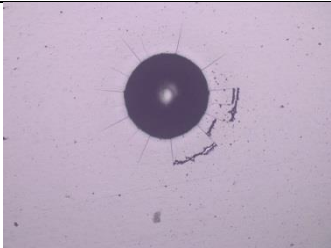
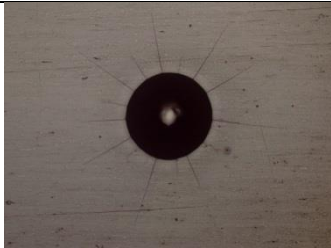
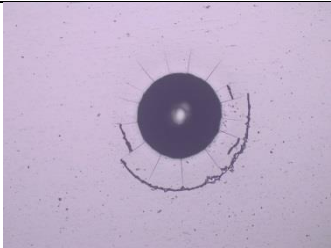
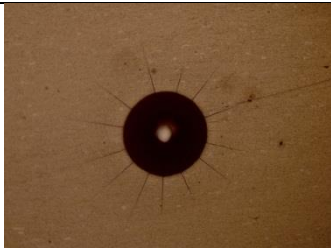
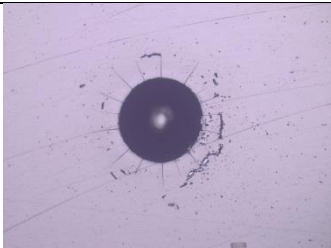


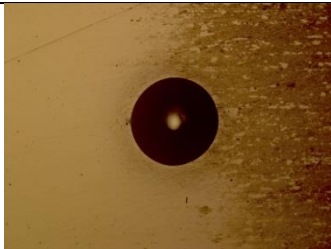
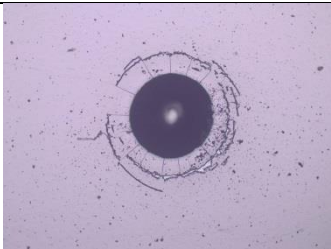
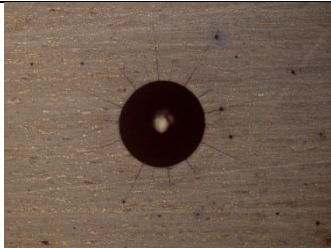
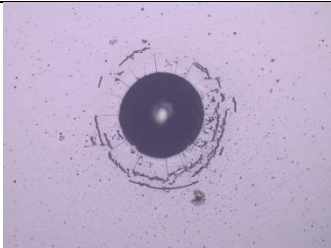


36,80			35,79
46,03			46,31

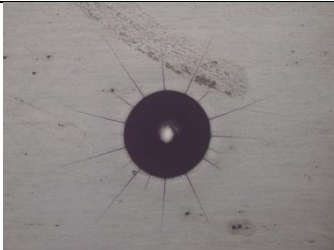
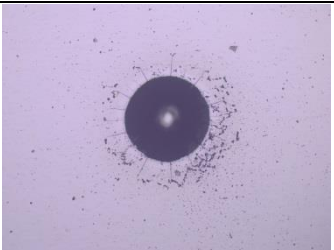
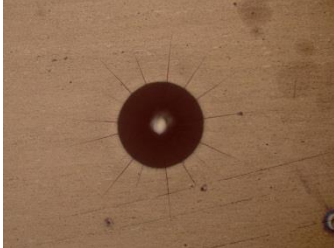
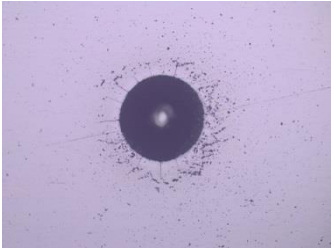
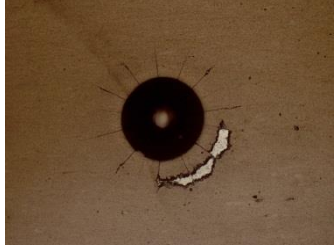
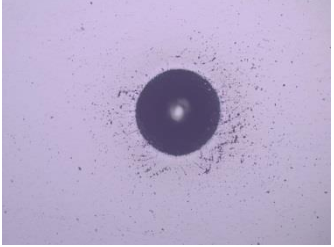
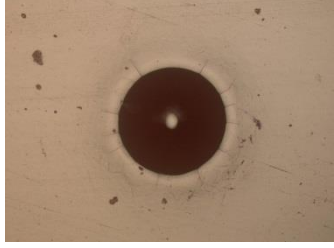
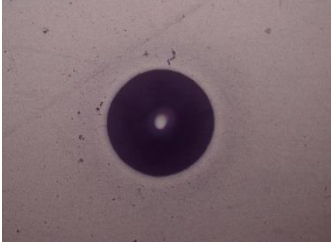
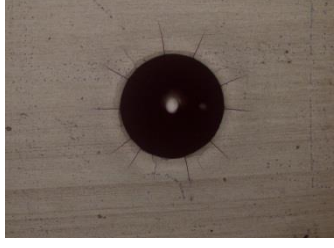
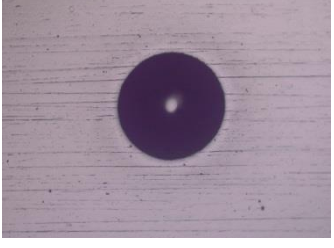
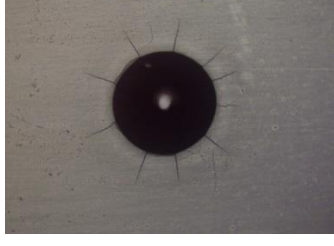
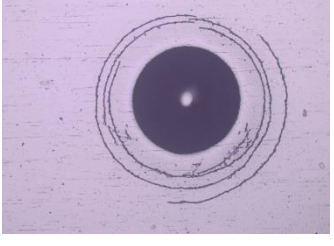
**Prilog P.7 Tragovi HRC otisaka ispitivanja prionjivosti TiN/TiCN prevlaka na čeliku X38CrMoV5-3 VDI 3198 testom**

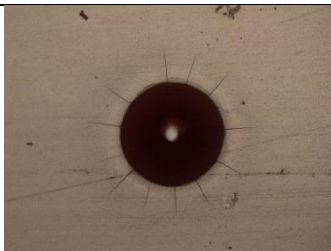
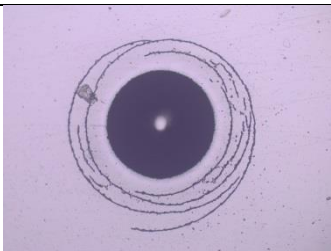

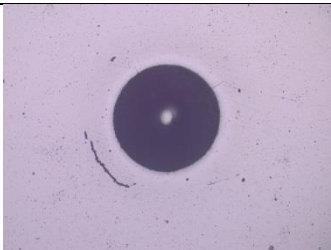
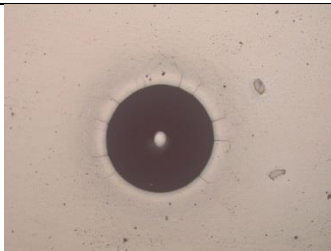

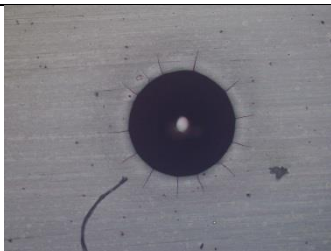
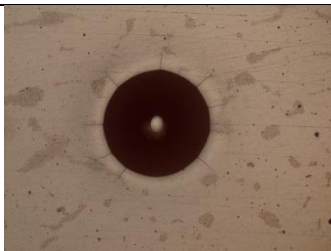
Laboratorij za toplinsku obradu UNIZG FSB		Insize ISH-MR150-P HRC	
Uzorak V1			
h <sub>1</sub> [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	h <sub>2</sub> [mm]
4,85			4,94
14,73			15,36
24,57			25,21
34,64			34,97
45,45			44,57

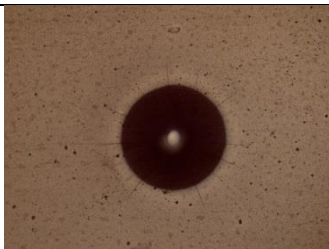
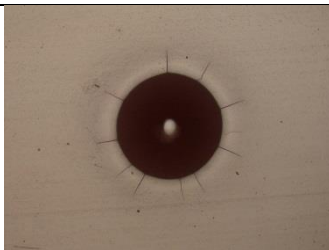
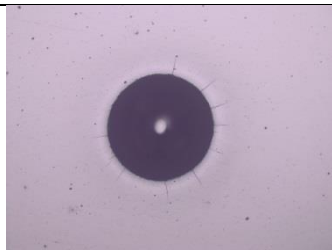
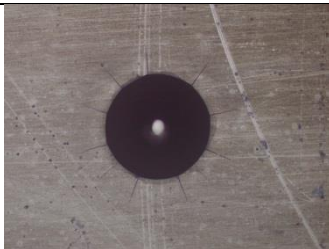
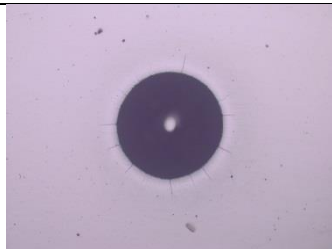
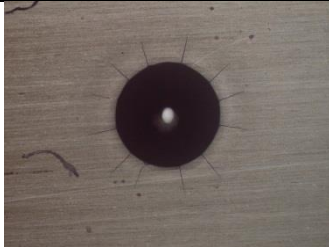

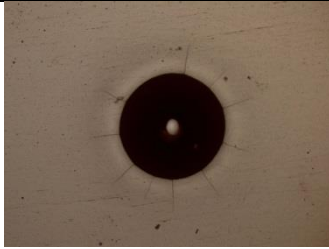
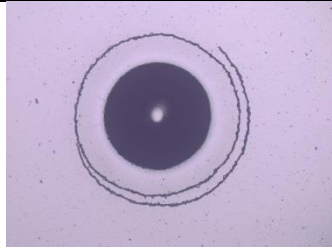

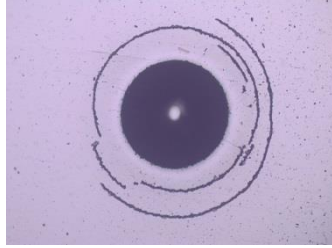
Uzorak V2			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
5,64			5,13
15,11			15,03
25,41			24,42
34,94			35,24
44,43			43,86
Uzorak V3			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
4,94			5,60

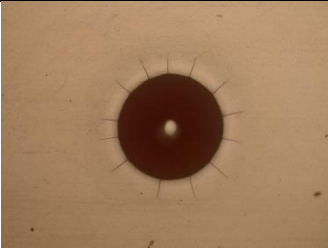
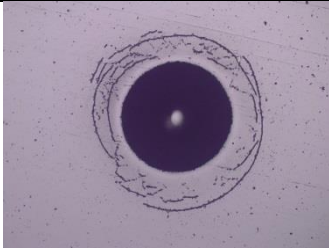
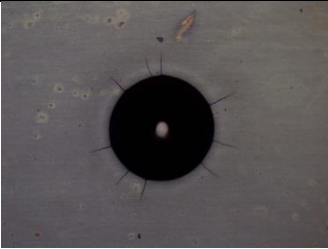
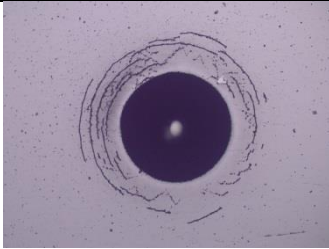
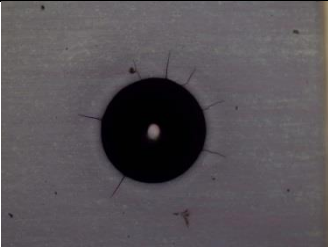
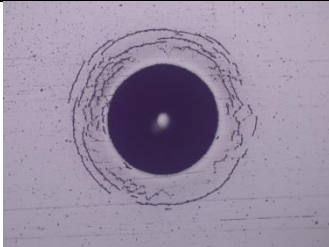
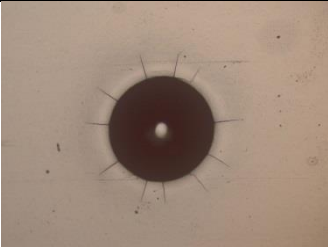
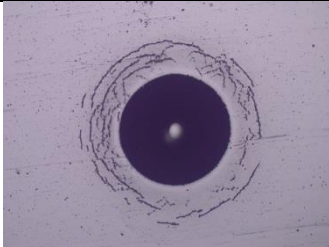
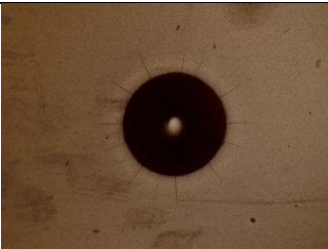

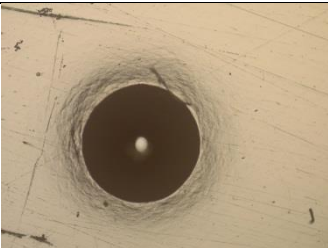
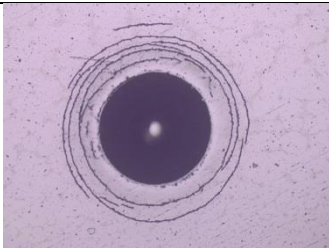
15,41			14,64
26,65			25,03
35,78			34,86
45,83			43,83
<b>Uzorak V4</b>			
<b>h<sub>1</sub> [mm]</b>	<b>Unutarnja površina</b>	<b>Vanjska površina</b>	<b>h<sub>2</sub> [mm]</b>
6,17			5,20
15,67			14,37



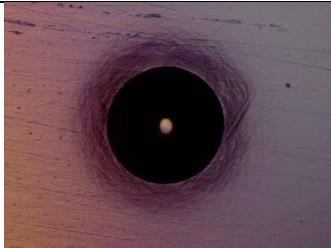
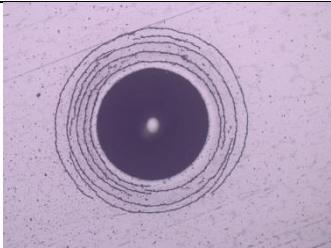
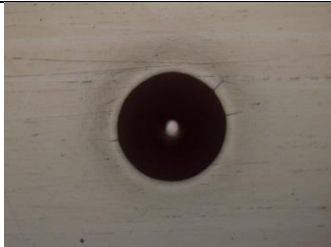
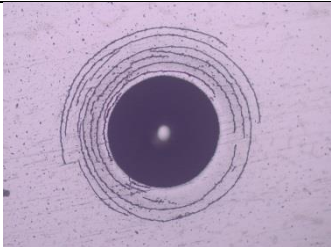
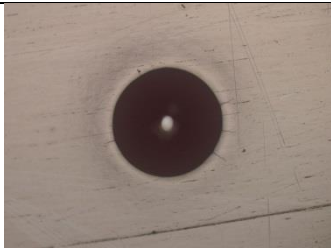
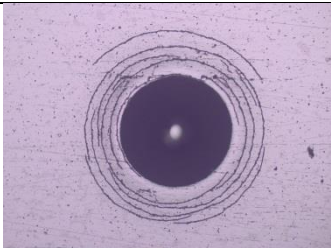
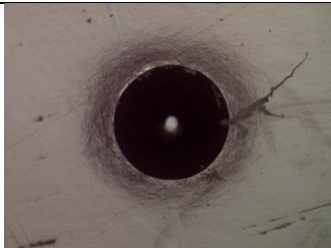
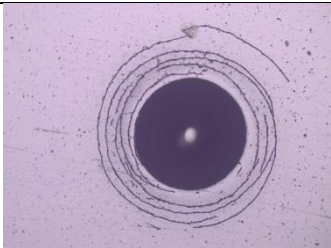
26,65			24,17
36,55			34,06
46,10			45,10
<b>Uzorak H1</b>			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
6,25			6,05
14,87			15,80
26,07			25,52

35,13			35,47
45,41			44,87
Uzorak <b>H2</b>			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
4,44			
15,05			
24,02			
34,14			

43,86			
Uzorak <b>H3</b>			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
5,52			5,86
15,11			14,38
24,21			24,64
33,64			34,04
43,85			44,93

Uzorak <b>H4</b>			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
4,11			4,14
15,10			15,15
25,12			26,02
34,10			34,40
43,75			43,50
Uzorak <b>K</b>			
$h_1$ [mm]	Unutarnja površina	Vanjska površina	$h_2$ [mm]
6,27			6,86



15,84			15,98
25,23			25,83
35,52			35,87
44,91			45,14